N° d'Ordre : 11

N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 8108

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN LACHAISE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE HERTZIENNE DE LA CONGÉLATION MONOTHERME DE L'EAU DISPERSÉE AU SEIN D'ÉMULSIONS

Soutenue le 3 Février 1973 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut.

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Institut.
M. C. LAFARGUE, Professeur.
M. L. BABIN, Professeur.
M. A. MARTINEZ, Maître de Conférences.

- 1973 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547309_0011

N° d'Ordre : 11

N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 8108

ACADÉMIE de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN LACHAISE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE MOLÉCULAIRE
INSTITUT UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE HERTZIENNE DE LA CONGÉLATION MONOTHERME DE L'EAU DISPERSÉE AU SEIN D'ÉMULSIONS

Soutenue le 3 Février 1973 devant la Commission d'examen :

Président : M. A. ROUSSET, Professeur, Membre correspondant de l'Institut.

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Institut.
M. C. LAFARGUE, Professeur.
M. L. BABIN, Professeur.
M. A. MARTINEZ, Maître de Conférences.

- 1973 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

"One of the principal objects of theoretical research in any department of knowledge is to find the point of view from which the subject appears in its greatest simplicity".

J.W. GIBBS

A Monsieur le Professeur C. LAFARGUE,
en témoignage de ma profonde gratitude.

A Françoise, ma compagne

Au petit Marc qu'elle m'a donné.

A la mémoire de ma Mère.

A mon Père.

Cette étude a été réalisée à l'Université de PAU, dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Thermodynamique et Physique Moléculaire sous la Direction de Monsieur le Professeur C. LAFARGUE. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de mon travail.

Ma respectueuse reconnaissance est acquise à Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, qui m'a fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Messieurs les Professeurs A. PACAULT et L. BABIN, ainsi qu'à Monsieur A. MARTINEZ, Maître de Conférences, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je suis heureux de pouvoir remercier ici Monsieur M. CLAUSSE, Monsieur J. ROYER et Mademoiselle M. MATHURIN pour leur efficace collaboration.

Enfin, je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements à tout le personnel du Laboratoire et du Secrétariat pour leur aide efficace et leur dévouement.

S O M M A I R E

NOTATIONS EMPLOYEES ..... p. 3

INTRODUCTION GENERALE ..... p. 5

CHAPITRE I

1. - INTRODUCTION ..... p. 11

2. - COMPORTEMENT EXPERIMENTAL DES EMULSIONS D'EAU ET DES DISPERSIONS DE GLACE EN ONDES KILOMETRIQUES ..... p. 12
   2.1. - Emulsions d'eau ..... p. 12
   2.2. - Dispersions de glace ..... p. 16

3. - INTERPRETATION THEORIQUE ..... p. 19
   3.1. - Emulsions d'eau ..... p. 22
   3.2. - Dispersions de glace ..... p. 24

4. - CONCLUSION ..... p. 26

CHAPITRE II

1. - INTRODUCTION ..... p. 29

2. - TECHNIQUE EXPERIMENTALE ..... p. 30
   2.1. - Principe de la mesure ..... p. 30
   2.2. - Dispositif de mesure ..... p. 31
   2.3. - Cellule de mesure ..... p. 32
   2.4. - Dispositif de stabilisation de la température ..... p. 33
   2.5. - Préparation et caractéristiques d'une émulsion ..... p. 33
   2.6. - Conditions d'expérimentation ..... p. 34

3. - REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS ..... p. 35

4. - EVOLUTION MONOTHERME DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU EN ONDES KILOMETRIQUES ..... p. 36
   4.1. - Influence de la structure de l'échantillon ..... p. 36
   4.2. - Influence de la température de conservation ..... p. 41
   4.3. - Influence de certaines substances introduites dans l'eau ..... p. 43
   4.4. - Caractéristiques des relaxations limites ..... p. 48

5. - CONCLUSION ..... p. 57

CHAPITRE III

1. - INTRODUCTION ..... p. 61

2. - MODELE DE LA DOUBLE DISPERSION SPHERIQUE ..... p. 63

3. - APPLICATION DU MODELE DE LA DOUBLE DISPERSION SPHERIQUE A L'ETUDE DIELECTRIQUE DU CHANGEMENT D'ETAT D'UNE PHASE DISPERSEE AU SEIN D'UNE EMULSION ..... p. 65

3.1. - Principe de l'application ..... p. 65

3.2. - Discussion de la validité de l'application du modèle de la double dispersion sphérique à l'étude diélectrique de la congélation de l'eau dispersée au sein d'une émulsion ..... p. 67

3.3. - Confrontation avec l'expérience ..... p. 74

4. - CALCUL DE LA QUANTITE D'EAU CONGELEE AU SEIN D'UN ECHANTILLON ..... p. 81

4.1. - Influence de la structure des émulsions ..... p. 84

4.2. - Influence de la température de conservation ..... p. 85

4.3. - Influence des impuretés introduites dans l'eau ..... p. 86

5. - REPARTITION DES CONGELATIONS AU COURS DU TEMPS ..... p. 91

5.1. - Analyse des résultats expérimentaux ..... p. 91

5.2. - Confrontation avec la théorie classique de la nucléation ..... p. 96

6. - CONCLUSION ..... p. 100

CONCLUSION GENERALE ..... p. 101

BIBLIOGRAPHIE ..... p. 105

ANNEXE ..... p. 113

NOTATIONS EMPLOYEES

GENERALITES

Les astérisques(*) indiquent les renvois aux notes de bas de page.

Les chiffres supérieurs renvoient à la bibliographie page 105.

A l'exception de ε_o, toutes les permittivités mentionnées dans l'ouvrage sont des permittivités relatives ; pour alléger l'écriture, le qualificatif "relative" ne sera utilisé qu'exceptionnellement.

Nous entendons par "basses fréquences" les fréquences inférieures à 100 Hz et par "fréquences les plus élevées" les fréquences de l'ordre d'une dizaine de mégahertzs. Cette terminologie nous est suggérée par les conditions d'expérimentation qui nous ont amenées à opérer dans la gamme de fréquences 0, 1 KHz - 1 MHz.

PARAMETRES EXTERIEURS

θ	température Celsius
T	température absolue
ν	fréquence du champ électromagnétique appliqué
ω	pulsation du champ électromagnétique appliqué
t	durée de séjour à une température donnée

PARAMETRES RELATIFS AU SUPPORT EMULSIONNANT

ρ	fraction massique en lanoline
ε_2^*	permittivité complexe
d_2	densité

PARAMETRES RELATIFS A L'EMULSION

μ	paramètre caractérisant la structure de l'émulsion
P	fraction massique de la phase dispersée
ϕ	fraction volumique de la phase dispersée dans le cas d'une monodispersion
ψ	fraction volumique globale de la phase dispersée dans le cas d'une double dispersion
$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$	permittivité complexe de l'émulsion
ε'_s	permittivité limite de l'émulsion aux basses fréquences
ε'_d	permittivité limite de l'émulsion aux fréquences les plus élevées
ν_c	fréquence du maximum d'absorption de l'émulsion
τ	temps de relaxation macroscopique moyen de l'émulsion
U	énergie d'activation de la relaxation présentée par l'émulsion

PARAMETRES RELATIFS A LA PHASE DISPERSEE

- la phase dispersée est unique (constituant 1)

ε^*_1	permittivité complexe du constituant 1
ε'_{1s}	permittivité limite du constituant 1 aux basses fréquences
ε'_{1d}	permittivité limite du constituant 1 aux fréquences les plus élevées
χ_{1s}	conductivité stationnaire du constituant 1
U_1	énergie d'activation de conductivité du constituant 1
τ_1	temps de relaxation du constituant 1 dans le cas d'une relaxation dipolaire Debye
$U_{1\tau}$	énergie d'activation de relaxation dipolaire Debye du constituant 1

- la phase dispersée est double (constituants 1a et 1b)

ε^*_{1a}	permittivité complexe du constituant 1a
ε'_{1as}	permittivité limite du constituant 1a aux basses fréquences
χ_{1as}	conductivité stationnaire du constituant 1a
d_{1a}	densité du constituant 1a
ℓ	proportion volumique du constituant 1a rapportée à la phase dispersée
ε^*_{1b}	permittivité complexe du constituant 1b
ε'_{1bs}	permittivité limite du constituant 1b aux basses fréquences
ε'_{1bd}	permittivité limite du constituant 1b aux fréquences les plus élevées
τ_{1b}	temps de relaxation du constituant 1b dans le cas d'une relaxation dipolaire Debye
χ_{1bs}	conductivité stationnaire du constituant 1b
d_{1b}	densité du constituant 1b
q	proportion massique du constituant 1b rapportée à la phase dispersée

AUTRES NOTATIONS

ε_o	permittivité du vide
k	constante de Boltzmann
h	constante de Planck

$j^2 = -1$

$H(\varepsilon^*_1, \varepsilon^*_2, \phi)$ valeur de ε^* tirée de $\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*}\right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$

F	formalité des solutions aqueuses
$\rho_o(t)$	densité de probabilité de congélation des globules
t_o	durée de vie moyenne (plus probable) d'un globule sufondu
σ	écart-type de la distribution des durées de vie
ξ	coordonnée réduite

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La congélation d'une phase liquide intervient généralement à une température inférieure à la température de fusion de la phase solide correspondante. Ce "retard à la congélation" désigné sous le terme de "surfusion" apparaît aujourd'hui comme un phénomène normal et régulier qui accompagne tout passage de l'état liquide à l'état solide. Un moyen couramment utilisé pour obtenir d'importants degrés de surfusion, est de disperser la phase liquide sous forme de fins globules au sein d'un support adéquat. Ainsi, on obtient aisément des surfusions de l'ordre d'une quarantaine de degrés pour de l'eau finement dispersée (L. BABIN [1] [2]).

Diverses techniques peuvent être utilisées pour repérer le changement d'état d'une phase dispersée : la dilatométrie, la réfractométrie, la spectroscopie hertzienne, l'analyse thermique différentielle, ... Elles présentent l'avantage de fournir directement une réponse statistique qui renseigne sur les conditions dans lesquelles se produit la congélation d'une importante population de gouttes dont les volumes sont généralement de l'ordre du micron cube.

La spectroscopie hertzienne présente en outre l'avantage de fournir des renseignements sur la structure des échantillons analysés ; elle est donc parfaitement bien adaptée à l'étude des changements d'état en général (S. LE MONTAGNER[3] - C. LAFARGUE, L. BABIN [4] - I.D. CHAPMAN[5]) et des liquides surfondus en particulier.

Le présent travail a eu pour but d'étendre le champ d'application de cette technique à l'étude des émulsions d'eau surfondue ; il permettra notamment une approche originale d'un phénomène encore mal connu, à savoir la congélation monotherme de l'eau dispersée (congélation de l'eau dispersée au sein d'une émulsion maintenue à une température constante).

Un premier chapitre est consacré à l'étude du comportement diélectrique des émulsions d'eau et des dispersions de glace. Nos résultats expérimentaux sont rapportés dans le second chapitre et interprétés dans le troisième. Enfin le détail des mesures est rassemblé en annexe du mémoire.

- C H A P I T R E I -

---

1) - I N T R O D U C T I O N

2) - COMPORTEMENT EXPERIMENTAL DES EMULSIONS D'EAU ET DES DISPERSIONS DE GLACE EN ONDES KILOMETRIQUES

2. 1 - Emulsions d'eau
2. 2 - Dispersions de glace

3) - INTERPRETATION THEORIQUE

3. 1 - Emulsions d'eau
3. 2 - Dispersions de glace

4) - C O N C L U S I O N

1) INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré au rappel succinct de récents travaux concernant le comportement diélectrique des émulsions d'eau et des dispersions de glace en ondes kilométriques. Destiné à familiariser le lecteur avec les notations utilisées tout au long de l'ouvrage, il permettra aussi de dégager clairement l'originalité du travail qui sera rapporté par la suite.

2) COMPORTEMENT EXPERIMENTAL DES EMULSIONS D'EAU ET DES DISPERSIONS DE GLACE EN ONDES KILOMETRIQUES

2.1 - EMULSIONS D'EAU.

Les premières études expérimentales de la relaxation diélectrique présentée en ondes kilométriques par des émulsions d'eau ont été réalisées par R.W. SILLARS [6], J.S. DRYDEN et H.J. MEAKINS [7], T. HANAI [8]. Elles montrent que l'absorption est généralement d'autant plus importante que la concentration en eau est plus élevée, tandis que la fréquence ν_c du maximum d'absorption est une fonction décroissante de cette même concentration.

Un travail complémentaire comportant notamment l'examen du paramétrage en fréquence du diagramme d'absorption et l'analyse de l'influence de la température sur la relaxation a été effectué par C. LAFARGUE, M. CLAUSSE et J. LACHAISE [9]. Relatif à des émulsions obtenues en dispersant de l'eau au sein d'un mélange de lanoline et d'huile de vaseline ne présentant pratiquement pas d'absorption dans le domaine des ondes kilométriques, il concerne des échantillons de fraction volumique en phase dispersée $\phi \leq 0,50$. Il est possible d'obtenir, dans ce cas, des émulsions de granulométrie relativement homogène, composées de gouttes de quelques microns de diamètre. L'expérience montre qu'aux températures comprises entre $-15°C$ et $+25°C$, ces émulsions sont stables, au moins durant plusieurs semaines, les gouttes d'eau restant surfondues entre $-15°C$ et $0°C$ [10].

Pour une émulsion d'eau de fraction volumique ϕ donnée et une température d'étude déterminée, un accroissement de la fréquence ν entraîne :

- une décroissance de ε' depuis une valeur limite ε'_s en basses fréquences jusqu'à une valeur limite ε'_d en hautes fréquences ;
- une augmentation puis une diminution de ε'' dont la valeur passe par un maximum pour une certaine fréquence ν_c

Les courbes représentant les variations de ε' et de ε'' en fonction de $\log \nu$ ont même allure que celles qui correspondent à une absorption dipolaire Debye (Fig. 1). De plus, la courbe des variations de ε'' en fonction de ε' est assimilable à un arc de cercle dont le centre est situé très légèrement en dessous de l'axe des ε' (Fig. 1).

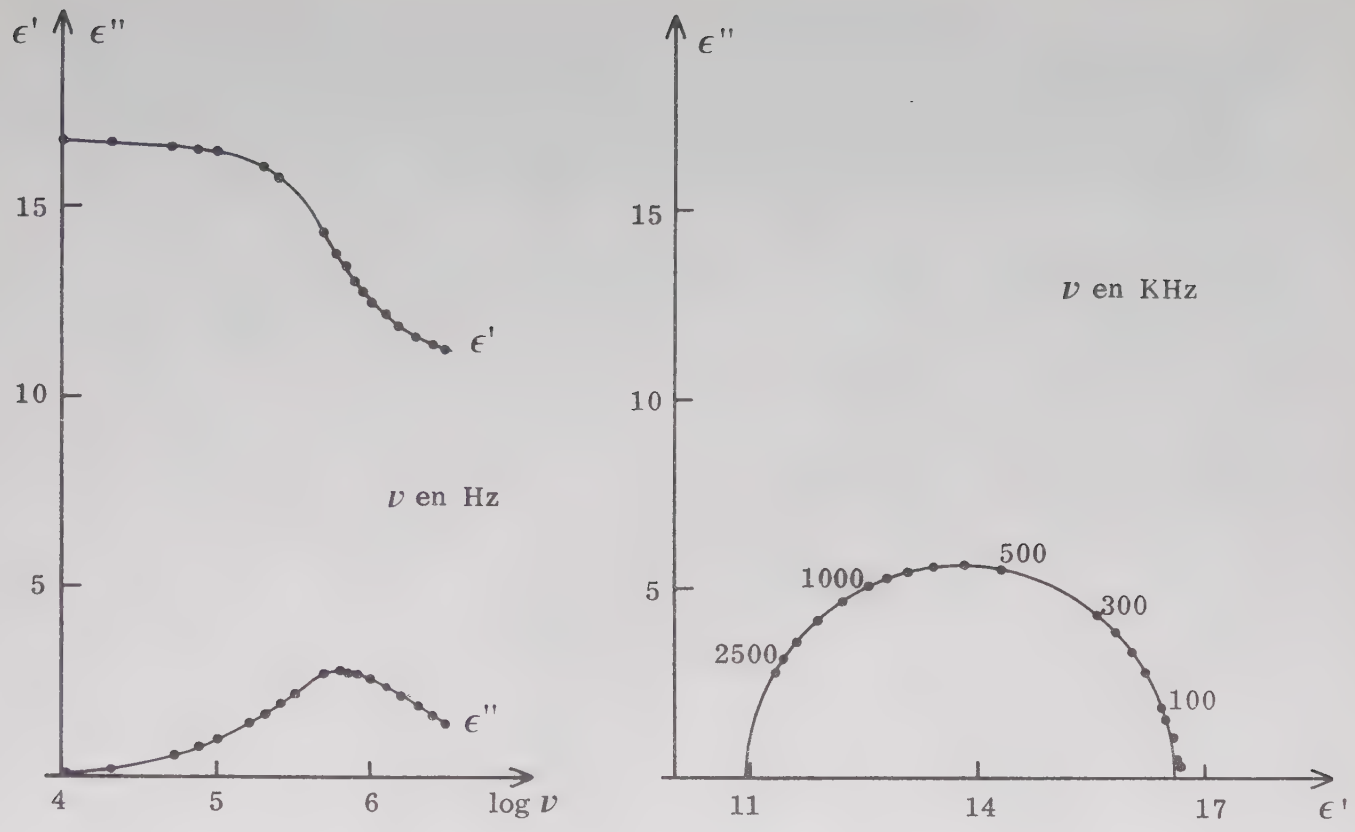


FIGURE 1 : Emulsion d'eau de fraction volumique $\phi = 0,47$ dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : + 23°C .

La répartition en fréquence des points sur cet arc de cercle est identique à celle qui correspond à une absorption dipolaire Debye à temps de relaxations distribués suivant une loi de Cole-Cole très sélective .

La permittivité complexe ε^* d'une émulsion d'eau peut donc être représentée par une expression de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

$\tau = (2\pi \nu_c)^{-1}$ est le "temps de relaxation macroscopique moyen" de l'émulsion ; α est un coefficient petit devant l'unité, quelles que soient la fraction volumique et la température .

A température fixe, ε'_s, ε'_d et $\varepsilon'_s - \varepsilon'_d$ sont des fonctions croissantes de ϕ (Fig. 2). Ainsi, une augmentation de la teneur en eau dispersée entraîne à la fois une translation et une augmentation de rayon du cercle de Cole-Cole des émulsions. La fréquence ν_c correspondant au maximum d'absorption est une fonction décroissante de ϕ (Fig. 2).

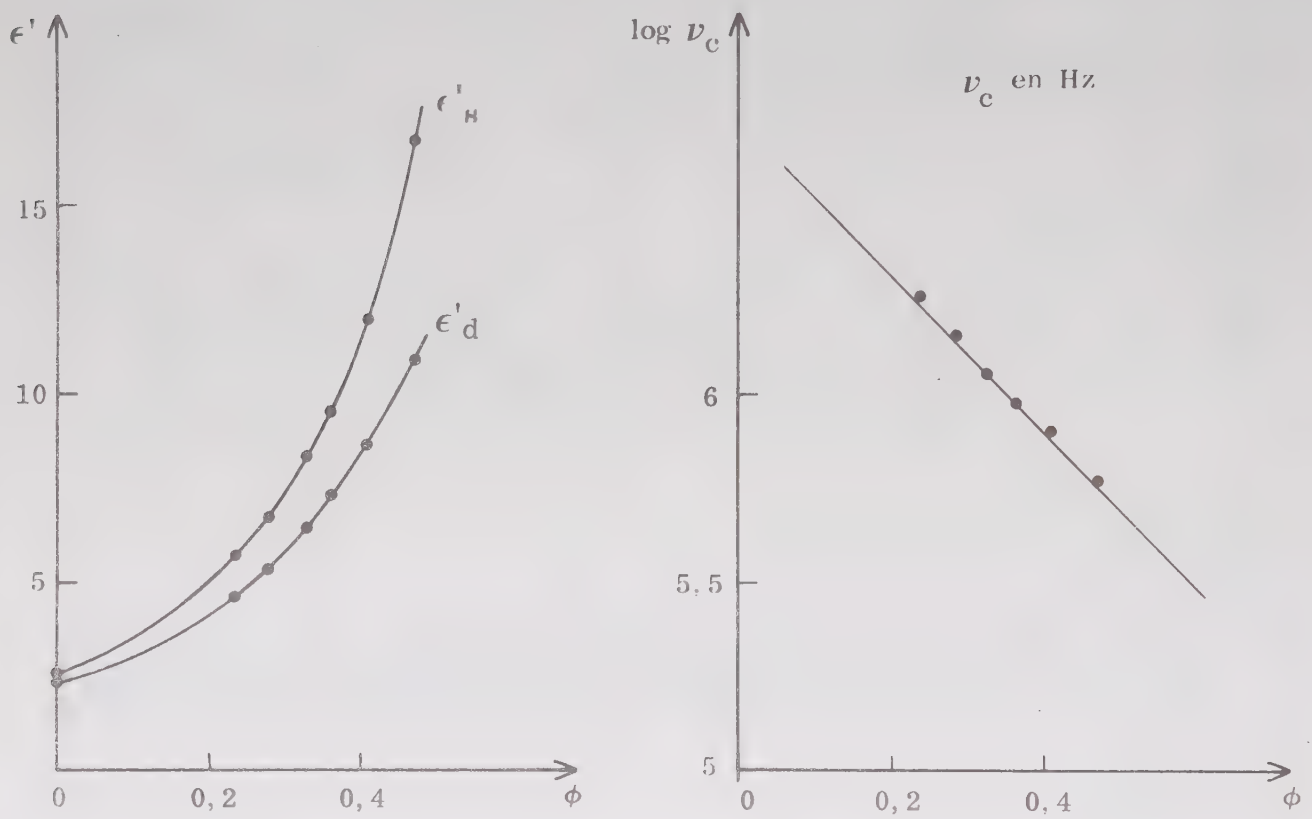


FIGURE 2 : Emulsions d'eau dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline ; température : + 23°C .

A fraction volumique ϕ donnée, ε'_s et ε'_d sont pratiquement indépendants de la température T. Par contre, ν_c est une fonction croissante de T.

La courbe des variations de $\log \nu_c$ en fonction de l'inverse $1/T$ de la température absolue est une droite. On est donc conduit à représenter ν_c par une expression de la forme :

$$\nu_c = A\, e^{-\frac{U}{kT}}$$

Le paramètre U, qui a les dimensions d'une énergie, est l'énergie d'activation de relaxation de l'émulsion.

Si l'on fait varier ϕ , on obtient dans le diagramme $[\log \nu_c , 1/T]$ un réseau de droites parallèles (Fig. 3) , ce qui montre que U est indépendant de ϕ (la valeur de U , de l'ordre de 0,22 eV , est proche des valeurs de l'énergie d'activation de conductivité de l'eau) ; par contre, A est une fonction décroissante de ϕ [11] [12] [13].

Le comportement des émulsions de solutions salines aqueuses est analogue à celui des émulsions d'eau. On observe toutefois un déplacement vers les hautes fréquences de la bande de relaxation lorsque la concentration en sel augmente .

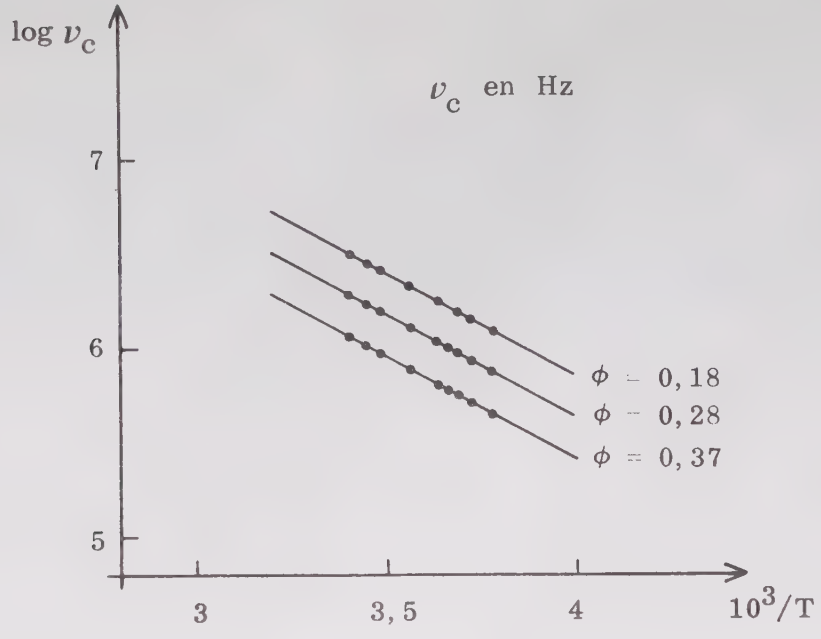


FIGURE 3 : Emulsions d'eau dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline .

2.2 - DISPERSIONS DE GLACE.

L'étude des propriétés diélectriques des dispersions de glace obtenues vers - 40°C par congélation spontanée des émulsions d'eau a fait l'objet des travaux de C. LAFARGUE et L. BABIN [4], M. CLAUSSE et G. EVRARD [14] [15] [16].

Pour une dispersion de glace de fraction volumique ϕ donnée ($\phi \leqslant 0,51$), et une température d'étude comprise entre - 40°C et - 60°C, un accroissement de la fréquence ν entraîne :

- une décroissance de ε' depuis une valeur limite ε'_s en basses fréquences jusqu'à une valeur limite ε'_d en hautes fréquences ;

- une augmentation puis une diminution de ε'' dont la valeur passe par un maximum pour une certaine fréquence ν_c.

Les courbes représentant les variations de ε' et de ε'' en fonction de log ν ont même allure que celles qui correspondent à une absorption dipolaire Debye (Fig. 4). De plus, la courbe des variations de ε'' en fonction de ε' est - sauf dans le domaine des plus basses fréquences - assimilable à un arc de cercle dont le centre est situé en dessous de l'axe des ε' (Fig. 4).

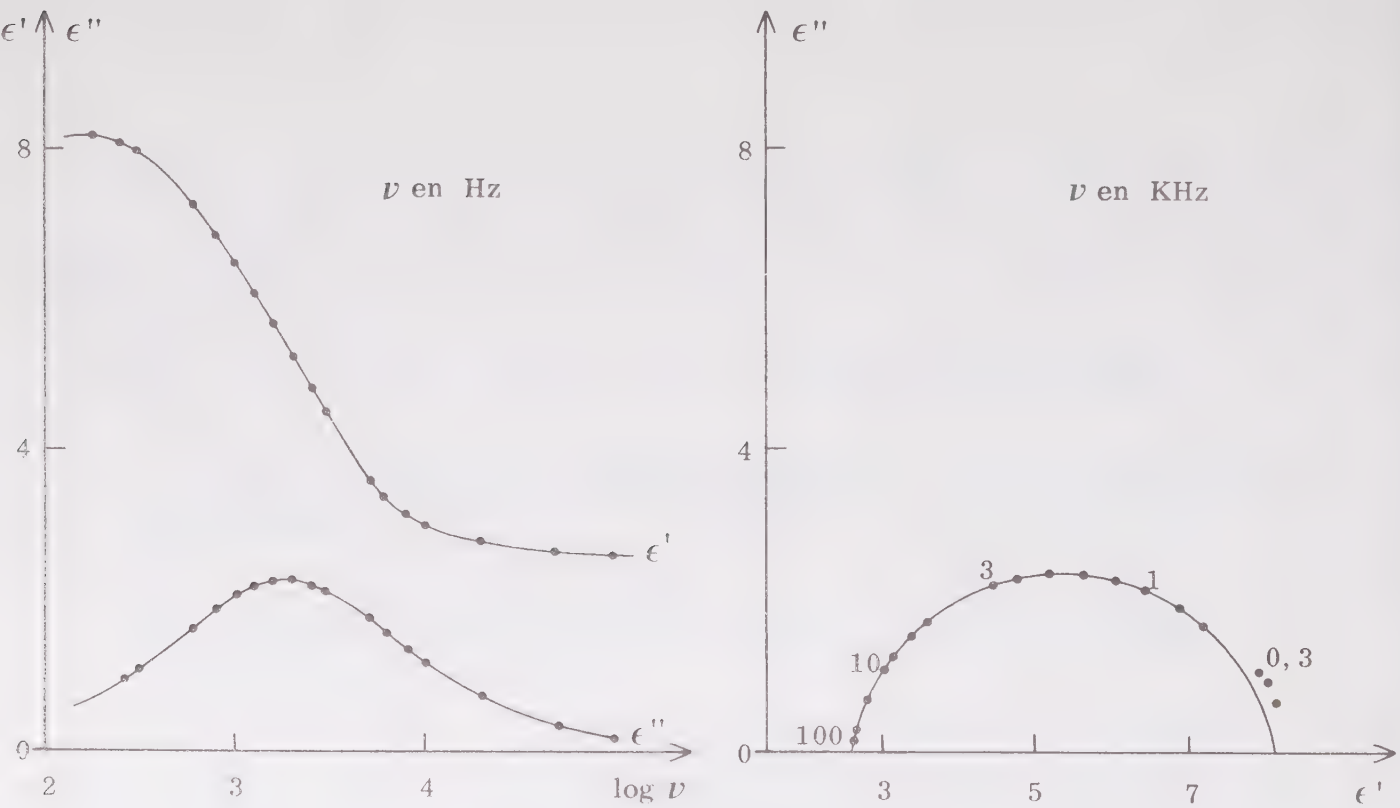


FIGURE 4 : Dispersion de glace de fraction volumique ϕ 0, 35 dans un mélange de 25 % de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : - 50°C

La répartition en fréquence des points sur cet arc de cercle est, en première approximation, identique à celle qui correspond à une absorption dipolaire Debye à temps de relaxations distribués suivant une loi de Cole-Cole sélective.

La permittivité complexe ε^* d'une dispersion de glace peut donc être représentée par une expression de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

$\tau = (2\pi\nu_c)^{-1}$ est le "temps de relaxation macroscopique moyen" de la dispersion ; α est un coefficient faible devant l'unité, quelles que soient la fraction volumique et la température.

A température fixe, ε'_s, ε'_d et $\varepsilon'_s - \varepsilon'_d$ sont des fonctions croissantes de ϕ (Fig. 5). Une augmentation de la teneur en glace dispersée entraîne une dilatation du diagramme de Cole-Cole des dispersions dans le domaine des plus basses fréquences. La fréquence ν_c correspondant au maximum d'absorption est une fonction décroissante de ϕ (Fig. 5).

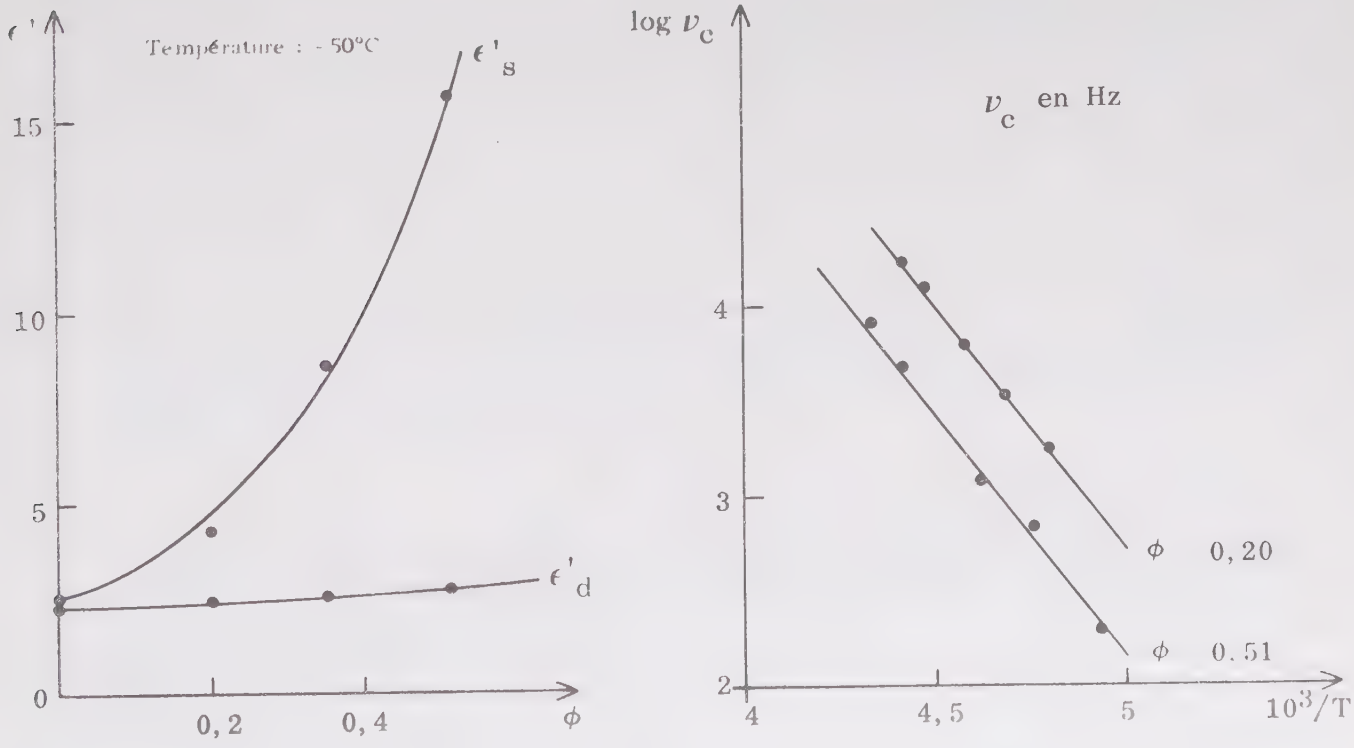


FIGURE 5 : Dispersions de glace dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline.

A fraction volumique ϕ donnée, ε'_s et ε'_d sont pratiquement indépendants de la température T. Par contre, ν_c est une fonction croissante de T.

La courbe des variations de $\log \nu_c$ en fonction de l'inverse $1/T$ de la température absolue est une droite. On est donc conduit à représenter ν_c par une expression de la forme :

$$\nu_c = A\, e^{-\frac{U}{kT}}$$

Comme pour les émulsions d'eau, le paramètre U, qui a les dimensions d'une énergie, est l'énergie d'activation de relaxation de la dispersion.

Si l'on fait varier ϕ, on obtient dans le diagramme $[\log \nu_c, 1/T]$ des droites parallèles (Fig. 5), ce qui montre que U est indépendant de ϕ (la valeur de U, de l'ordre de 0,55 eV, est proche de la valeur de l'énergie d'activation de relaxation de la glace) ; par contre A est une fonction décroissante de ϕ.

Signalons enfin que C. LAFARGUE et L. BABIN [4] ont observé que l'énergie d'activation des dispersions de glace diminue au cours du temps depuis une valeur voisine de 0,58 eV jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,22 eV. De plus, G. EVRARD [15] [16] a montré que moyennant certaines conditions, cette décroissance se fait de manière discontinue, l'énergie d'activation de la dispersion pouvant prendre une ou plusieurs valeurs de la suite :

0,58 eV 0,51 eV 0,44 eV 0,37 eV 0,30 eV 0,22 eV

3) INTERPRETATION THEORIQUE

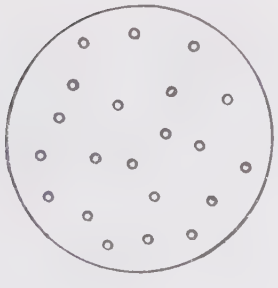
L'interprétation théorique des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et des dispersions de glace suppose le choix préalable d'un modèle. Les gouttelettes dispersées étant sphériques, comme le confirme l'expérience pour les échantillons considérés, on peut adopter le modèle d'une dispersion sphérique. Dans ces conditions, le calcul de la permittivité statique d'un échantillon peut être ramené à l'étude de la polarisation d'une sphère diélectrique placée dans un champ électrique uniforme.

Soit en effet une sphère diélectrique de permittivité ε'_{1s} placée au sein d'un milieu homogène de permittivité ε'_{2s}, et soumise à l'action d'un champ électrostatique uniforme $\vec{E_o}$. Compte tenu des conditions limites, la résolution de l'équation de LAPLACE (cf. E. DURAND [17] par exemple) montre que, à l'extérieur de la sphère, au champ appliqué $\vec{E_o}$ se superpose le champ du dipôle équivalent à la sphère polarisée, dont le moment $\vec{\pi}$ est donné par :

$$\vec{\pi} = 3\varepsilon_o \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} \vec{E_o} \left(\frac{4\pi a^3}{3} \right)$$

où a est le rayon de la sphère et ε_o la permittivité du vide.

Si l'on considère un volume sphérique de rayon R à l'intérieur duquel est dispersée une population de N sphérules de rayons a_i, suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'on puisse négliger leurs intéractions, le moment dipolaire équivalent est égal à :



$$\vec{\pi} = \sum_{i=1}^{N} \vec{\pi_i} = 3\varepsilon_o \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} \vec{E_o} \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{4\pi}{3} a_i^3 \right)$$

Si l'on assimile le volume sphérique à une sphère d'une substance de permittivité ε'_s placée dans le champ $\vec{E_o}$ son moment dipolaire est égal à :

$$\vec{\pi} = 3\varepsilon_o \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_s + 2\varepsilon'_{2s}} \vec{E}_o \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right)$$

En identifiant les deux relations précédentes, on obtient une expression qui permet le calcul de la permittivité ε'_s de la dispersion :

(1)
$$\frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_s + 2\varepsilon'_{2s}} = \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} + 2\varepsilon'_{2s}} \phi$$

où ϕ $\dfrac{\sum_{i\ 1}^{N} \frac{4\pi}{3} a_i^3}{\frac{4\pi}{3} R^3}$ représente la fraction volumique en phase dispersée du volume sphérique.

Cette formule, connue sous le nom de formule de Lord RAYLEIGH-WIENER [18] [19], n'est valable que pour des dispersions de faibles fractions volumiques ($\phi \leq 0,08$).

Afin de rendre compte de la permittivité de dispersions à forte teneur en phase dispersée, D. A. G. BRUGGEMAN [20] suppose que la formule de Lord RAYLEIGH reste valable lors d'un processus d'accroissement de la fraction volumique de la phase dispersée. Il obtient alors une relation différentielle entre ε'_s et ϕ dont l'intégration fournit la formule :

(2)
$$\left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{2s}}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s} \right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_{2s}} \quad \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

Les relations (1) et (2) sont relatives au cas des champs électrostatiques et, en conséquence, ne font intervenir que la permittivité statique. M. CLAUSSE [11] a montré, à partir des lois générales de l'électromagnétisme, que dans le cas de champs électriques alternatifs sinusoïdaux, on peut simplement remplacer dans les formules la permittivité statique par la permittivité complexe, à condition de supposer que l'approximation des régimes quasi-stationnaires est applicable. Cela revient à négliger le champ électromoteur d'induction et les phénomènes de propagation dans le milieu, ce qui est justifié du fait de la nature et des faibles dimensions des échantillons considérés.

On obtient alors :

- la formule de K. W. WAGNER [21] pour les émulsions de faibles fractions volumiques :

(3) $$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^* + 2\varepsilon^*_2} = \frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 + 2\varepsilon^*_2}\ \phi$$

- la formule de T. HANAI [22] pour les émulsions de fractions volumiques plus élevées :

(4) $$\left(\frac{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*}\right)^3 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon^*_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

Il faut noter que cette dernière relation a été établie directement par T. HANAI [22] à partir de la formule de K. W. WAGNER.

La relation de T. HANAI permet de déterminer les variations de ε^* en fonction de la fréquence ν du champ appliqué, connaissant ϕ ainsi que les fonctions $\varepsilon^*_1(\nu)$ et $\varepsilon^*_2(\nu)$. On peut l'écrire :

(5) $$\varepsilon^*(\nu) \quad \Pi \left[\varepsilon^*_1(\nu)\ ,\ \varepsilon^*_2(\nu)\ ,\ \phi\right]$$

Elle a fait l'objet d'une étude systématique destinée à en fixer les limites de validité (M. CLAUSSE [11]).

Un cas particulier très intéressant se présente lorsque la phase continue est non absorbante dans le domaine de fréquences considéré ; sa permittivité complexe $\varepsilon^*_2(\nu)$ se réduit alors à sa permittivité statique ε_2 que l'on peut considérer comme un paramètre constant. La relation (5) devient :

(6) $$\varepsilon^*(\nu) \quad \Pi \left[\varepsilon^*_1(\nu)\ ,\ \phi\right]_{\varepsilon_2}$$

A ϕ donné, on établit ainsi une correspondance entre les propriétés diélectriques de la phase dispersée et celles de l'émulsion.

En introduisant dans la relation (6) différentes fonctions $\varepsilon^*_1(\nu)$ correspondant à des hypothèses diverses sur les propriétés diélectriques de la phase dispersée, on peut alors, par analyse numérique, déterminer la fonction $\varepsilon^*(\nu)$ et par suite préciser les caractéristiques de la relaxation présentée dans chaque cas par les émulsions (M. CLAUSSE [23]).

3.1 - EMULSIONS D'EAU.

Dans le domaine des ondes kilométriques, la permittivité complexe de l'eau est de la forme :

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1s} + \frac{\chi_{1s}}{j\omega\varepsilon_0}$$

Lorsque l'on donne à ε'_{1s} et χ_{1s} des valeurs empruntées à la littérature, M. CLAUSSE a montré [24] que la formule de T. HANAI prévoit qu'une émulsion d'eau doit être le siège d'un phénomène de relaxation dans le domaine de fréquences considéré.

Pour $\phi \leqslant 0,7$, la relaxation est de type dipolaire Debye et la permittivité complexe de l'émulsion est de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

- le paramètre α, caractéristique de l'arc de cercle représentant les variations de ε'' en fonction de ε' est toujours faible devant 1.

- les paramètres ε'_s et ε'_d représentent les permittivités de l'émulsion aux extrémités du domaine de relaxation. Elles sont pratiquement indépendantes de la température et fournies par les relations limites I :

$$(Ia) \qquad \varepsilon'_s = \frac{\varepsilon'_2}{(1-\phi)^3} \qquad\qquad (Ib) \qquad \left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

Ces lois limites sont bien vérifiées par l'expérience (Fig. 6) .

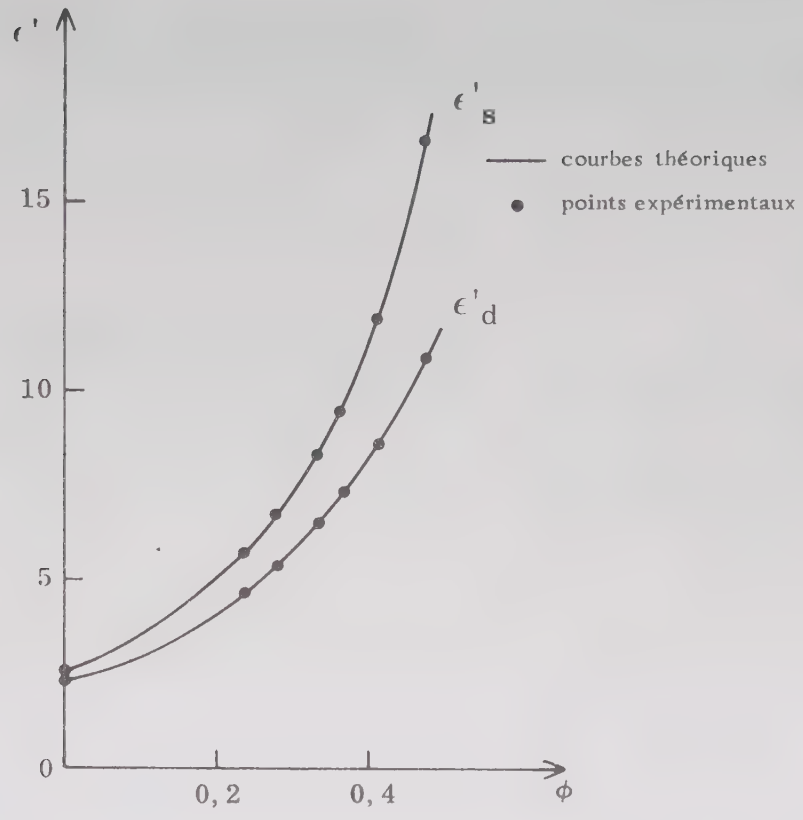


FIGURE 6 : Emulsions d'eau dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline ; température : + 23°C

- le paramètre τ , égal à $1/2\pi\nu_c$, représente le temps de relaxation macroscopique de l'émulsion. Si l'on admet que la conductivité de la phase dispersée est de la forme :

$$\chi_{1s} - \chi_{1\infty} \, e^{-U_1/kT}$$

l'analyse numérique montre que τ s'écrit : $\tau = B \, e^{U/kT}$

où, conformément aux observations expérimentales, B est une fonction croissante de ϕ et décroissante de χ_{1s}, alors que U, énergie d'activation de la relaxation est indépendante de ϕ et égale à l'énergie d'activation de conductivité U_1 de la phase dispersée.

En définitive, il ressort de cette brève analyse que la formule de T. HANAI rend compte de façon satisfaisante de la relaxation présentée par les émulsions d'eau en ondes kilométriques ; cette relaxation doit être attribuée à l'absorption par conduction de l'eau.

3.2 - DISPERSIONS DE GLACE.

Dans le domaine des ondes kilométriques, la permittivité complexe de la glace rend compte d'une absorption dipolaire Debye :

$$\varepsilon_1^* = \varepsilon'_{1d} + \frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_{1d}}{1 + j\omega\tau_1}$$

Il résulte de l'analyse numérique de la formule de T. HANAI effectuée dans le cas d'émulsions dont la phase dispersée est le siège d'une absorption dipolaire Debye (M. CLAUSSE [25]) qu'une dispersion de glace doit présenter elle-même une relaxation de type dipolaire Debye (G. EVRARD [16]) ; en particulier sa permittivité complexe ε^* doit être de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

Dans cette relation :

- le paramètre α caractéristique de l'arc de cercle représentant la variation de ε'' en fonction de ε' est toujours faible devant 1.

- les paramètres ε'_s et ε'_d représentent les permittivités de la dispersion aux extrémités du domaine de relaxation. Elles sont pratiquement indépendantes de la température et fournies par les relations limites II :

$$\text{(II a)} \quad \left(\frac{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1s} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} \quad \frac{1}{(1-\phi)^3} \qquad \text{(II b)} \quad \left(\frac{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1d} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

Lorsqu'on donne aux permittivités ε'_{1s} et ε'_{1d} de la glace des valeurs empruntées à la littérature, le calcul montre que les relations limites précédentes sont correctement vérifiées par l'expérience (Fig. 7).

- le paramètre τ égal à $1/2\pi\nu_c$ représente le temps de relaxation macroscopique de l'émulsion. Si l'on admet que le temps de relaxation de la phase dispersée est de la forme :

$$\tau_1 = B_1 \, e^{U_{1\tau}/kT}$$

l'analyse numérique montre que τ s'écrit :

$$\tau = B \, e^{U/kT}$$

où conformément aux résultats expérimentaux rapportés précédemment, B est une fonction croissante de ϕ, alors que U, énergie d'activation de la relaxation, est pratiquement indépendante de ϕ et égale à l'énergie d'activation d'absorption

dipolaire Debye $U_{1\tau}$ de la phase dispersée.

Le comportement théorique des émulsions de glace que nous venons de rapporter est en accord satisfaisant avec les observations expérimentales ; il semble donc que la relaxation présentée en ondes kilométriques par les dispersions de glace puisse être attribuée à l'absorption dipolaire Debye de la glace.

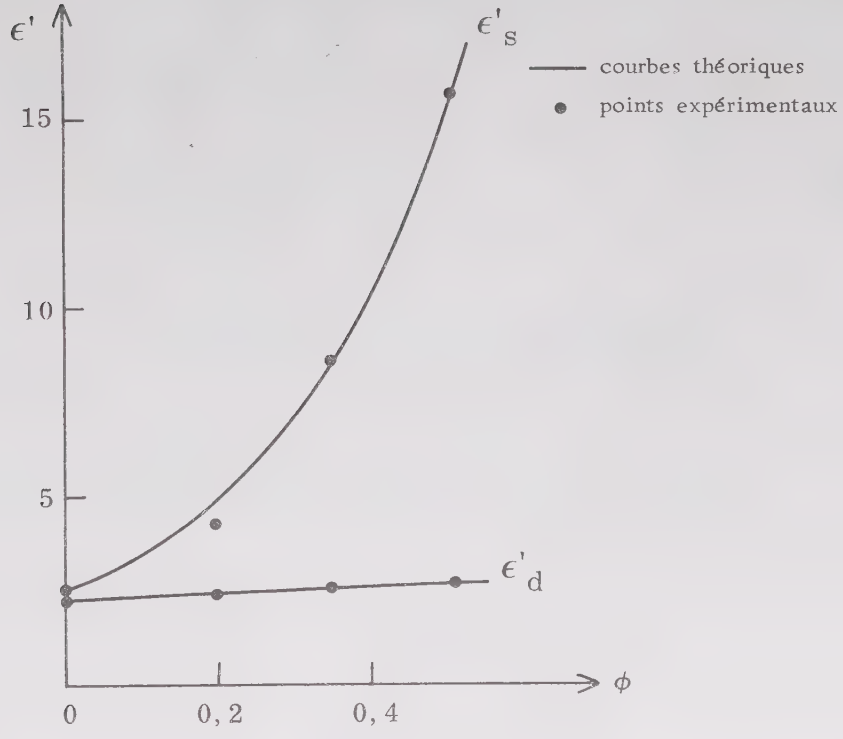


FIGURE 7 : Dispersions de glace dans un mélange de 25 % de lanoline et de 75% d'huile de vaseline ; température : - 50°C.

4) CONCLUSION

Entre +20°C et 0°C les émulsions d'eau présentent une relaxation de type dipolaire Debye dont l'énergie d'activation U est de l'ordre de 0,22 eV . Au-dessous de 0°C et jusqu'à -15°C , les propriétés diélectriques des émulsions d'eau surfondue prolongent les propriétés diélectriques des émulsions d'eau, en rendant compte d'une relaxation qui présente les mêmes caractéristiques . Il semble établi que cette relaxation est due à l'absorption par conduction de la phase dispersée et que U est égale à l'énergie d'activation de conductivité de l'eau .

Les dispersions de glace obtenues vers -40°C par rupture de surfusion spontanée des gouttelettes d'eau surfondue présentent également une relaxation qui, au moins en première approximation, est de type dipolaire Debye et dont l'énergie d'activation U diminue au cours du temps . Il semble que la relaxation observée puisse être attribuée à la phase dispersée, U étant égale à l'énergie d'activation de relaxation dipolaire Debye de la glace dispersée .

- C H A P I T R E II -

1) - I N T R O D U C T I O N

2) - TECHNIQUE EXPERIMENTALE
- 2.1 - Principe de la mesure
- 2.2 - Dispositif de mesure
- 2.3 - Cellule de mesure
- 2.4 - Dispositif de stabilisation de la température
- 2.5 - Préparation et caractéristiques d'une émulsion
- 2.6 - Conditions d'expérimentation

3) - REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

4) - EVOLUTION MONOTHERME DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU EN ONDES KILOMETRIQUES
- 4.1 - Influence de la structure de l'échantillon
- 4.2 - Influence de la température de conservation
- 4.3 - Influence de substances introduites dans l'eau
- 4.4 - Caractéristiques des relaxations limites

5) - C O N C L U S I O N

1) INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent qu'aux températures comprises entre $-15\,°C$ et $+25\,°C$, les émulsions d'eau de fraction volumique $\phi \leq 0,50$ sont stables au moins durant plusieurs semaines, les gouttes d'eau restant surfondues entre $-15\,°C$ et $0\,°C$. L'étude de leurs propriétés diélectriques ne soulève pas de difficulté.

Il n'en est plus de même aux températures inférieures à $-15\,°C$, les propriétés diélectriques des échantillons n'étant plus stables dans le temps. L'étude du comportement électrique de telles émulsions est donc délicate et à notre connaissance, elle n'a pas encore été abordée. Nous rapportons dans ce chapitre nos résultats expérimentaux concernant ce phénomène évolutif.

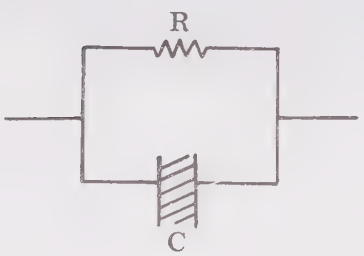
Après avoir brièvement décrit notre technique expérimentale (paragraphe 2) et discuté la reproductibilité des résultats (paragraphe 3), nous examinons dans un quatrième paragraphe l'influence de différents paramètres (structure des échantillons, température de conservation des émulsions, impuretés introduites dans l'eau dispersée) sur la cinétique d'évolution.

2) TECHNIQUE EXPERIMENTALE

On utilise un appareillage permettant de mesurer la permittivité relative complexe d'une émulsion dans la bande de fréquences 0,1 KHz - 1 MHz .

2.1 - PRINCIPE DE LA MESURE.

L'émulsion est introduite à l'intérieur d'une cellule de mesure dont la capacité à vide est C_a . Si R et C représentent respectivement la résistance et la capacité du circuit parallèle schématisant l'impédance de la cellule, la partie réelle ε' et la partie imaginaire ε'' de la permittivité relative complexe ε^* de l'échantillon sont définies par les relations :



$$\varepsilon' = \frac{C}{C_a} \qquad \varepsilon'' = \frac{1}{R C_a \omega}$$

Les déterminations de ε' et de ε'' se ramènent aux mesures de la capacité C et de la résistance R pour les différentes valeurs de la pulsation ω du champ alternatif appliqué aux bornes de la cellule.

2 . 2 - DISPOSITIF DE MESURE .

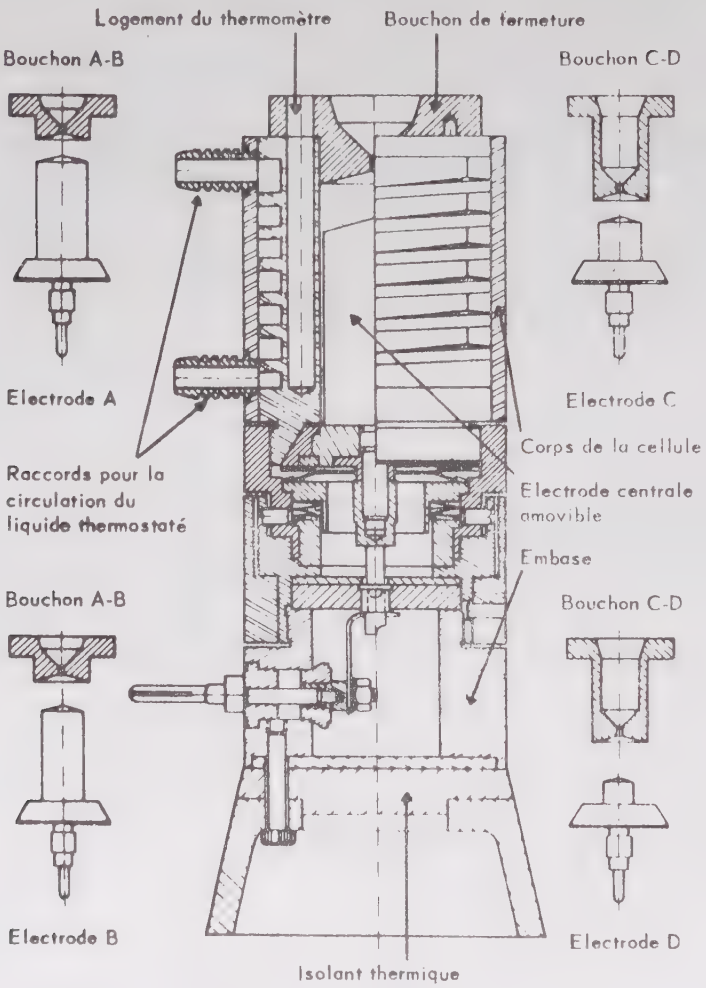
Le dispositif de mesure utilise les techniques particulières à la gamme de fréquences considérée qui ont été décrites par de nombreux auteurs [26] [27] . Nous nous bornons à indiquer ci-dessous les types de montages et des appareils employés .

FREQUENCES D'ETUDE	MONTAGE	APPAREILS "GENERAL RADIO"
1 KHz à 20 KHz 50 KHz à 100 KHz	normal	Pont type 716 C Oscillateurs type 1203 - B Détecteur type 1232 - A
100 KHz à 300 KHz	hétérodyne	Pont type 716 C Oscillateurs type 1203 - B Détecteur type 1232 - A R.F. Mixer type 1232 - P_1
500 KHz à 1 MHz	hétérodyne	Pont type 716 CS 1 Oscillateurs type 1211 - C Détecteur type 1232 - A R.F. Mixer type 1232 - P_1

On peut estimer que les permittivités ε' et ε'' mesurées au cours de notre travail sont connues à 0, 01 près, alors que les permittivités limites ε'_s et ε'_d (déterminées par extrapolation) le sont à 0, 05 près environ .

2. 3 - CELLULE DE MESURE.

Nous utilisons une cellule à liquides FERISOL - type CS 601 dont nous rapportons ci-dessous une coupe transversale :



Cellule CS 601 avec ses 4 électrodes et les bouchons correspondants

L'emploi de l'électrode B nous permet de disposer d'un condensateur cylindrique à influence totale dont les principales caractéristiques sont :

- capacité à vide : 10 pF
- volume utile : 19 cm^3
- résistance d'isolement : 10^6 MΩ
- grande inertie thermique

2.4 - DISPOSITIF DE STABILISATION DE LA TEMPERATURE.

La cellule de mesure est placée à l'intérieur d'une enceinte thermostatée dont la température est stabilisée au demi-degré près. Compte tenu de la grande inertie thermique de la cellule, les fluctuations de température de l'échantillon sont très faibles.

La température est repérée à l'aide d'un thermocouple BTE-CTE préalablement étalonné.

2.5 - PREPARATION ET CARACTERISTIQUES D'UNE EMULSION.

L'émulsion est obtenue en dispersant le liquide à étudier (eau permutée, solution saline aqueuse, solution aqueuse d'un acide organique) dans un mélange fluide de lanoline et d'huile de vaseline, au moyen d'un homogénéisateur.

Si m_E , m_L et m_H représentent respectivement la masse de la phase dispersée, la masse de lanoline et la masse d'huile de vaseline, on caractérise :

- la teneur en phase dispersée de l'émulsion par la fraction massique P :

$$P = \frac{m_E}{m_E + m_H + m_L}$$

- la teneur en lanoline de l'émulsionnant par la fraction massique de la lanoline dans le mélange émulsionnant :

$$\rho = \frac{m_L}{m_H + m_L}$$

- la structure de l'émulsion par le rapport μ de la masse de la phase dispersée, à celle de la lanoline (agent émulsifiant).

$$\mu = \frac{m_E}{m_L}$$

Les grandeurs P , ρ , μ sont liées par la relation $\mu = \frac{P}{\rho (1 - P)}$

Les valeurs des paramètres P et ρ ont été choisies pour que dans tous les cas envisagés, l'émulsion ait une granulométrie relativement homogène et soit composée de fines gouttelettes (quelques microns de diamètre) dont la congélation spontanée intervient vers -40°C.

2.6 - CONDITIONS D'EXPERIMENTATION :

Pour pouvoir étudier l'évolution de la relaxation, il est nécessaire de procéder à des balayages complets en fréquence à des instants différents . Nous nous sommes toujours placés dans des conditions telles que la durée de la détermination expérimentale d'un diagramme soit négligeable devant la durée de l'évolution .

3) REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

Au-dessous de $-15°C$, l'évolution monotherme des propriétés diélectriques d'une émulsion d'eau peut être décrite par les variations des paramètres ε'_s , ε'_d et ν_c de la relaxation présentée par l'échantillon en ondes kilométriques (10) (28) . Par conséquent, la reproductibilité des phénomènes peut être déduite de la comparaison des variations des paramètres ε'_s , ε'_d , ν_c des relaxations d'émulsions identiques, placées dans les mêmes conditions.

L'expérience montre que la reproductibilité de ces variations est satisfaisante (Fig. 8) , la difficulté d'obtention d'échantillons rigoureusement identiques se traduisant par le fait que les valeurs limites de ε'_s , ε'_d et (surtout) ν_c ne coïncident pas toujours exactement.

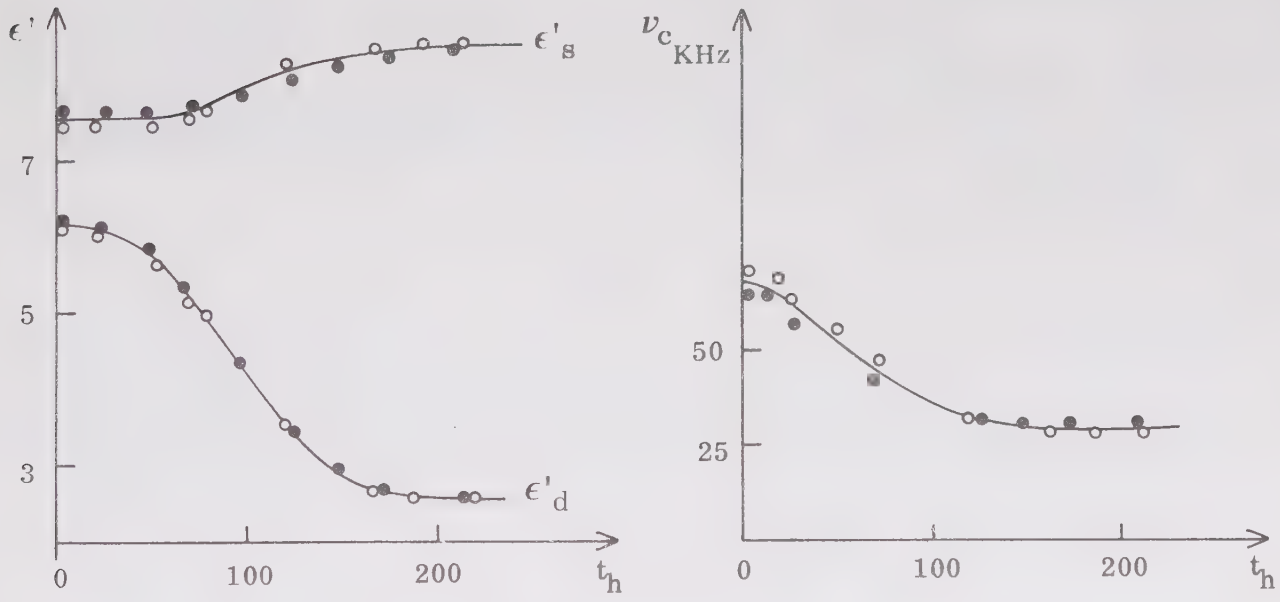


FIGURE 8 : Emulsions de fraction massique P = 0, 32 dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -27°C

Toutefois, il convient d'insister sur le fait que la reproductibilité de l'évolution exige une expérimentation très soignée. Il faut, en particulier, veiller à ce que les émulsions soient préparées dans des conditions rigoureusement identiques avec notamment le même émulsionnant.

Dans chacune des séries d'expériences que nous rapportons ci-après ces conditions se trouvent remplies.

4) EVOLUTION MONOTHERME DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU EN ONDES KILOMETRIQUES

Parmi les nombreux paramètres susceptibles d'influencer la cinétique d'évolution monotherme de la relaxation présentée par les émulsions d'eau surfondue, trois ont plus particulièrement retenu notre attention, à savoir la structure des échantillons, leur température de conservation et les impuretés introduites dans l'eau. Nous rapportons dans ce paragraphe les résultats d'une étude concernant l'influence de chacun de ces trois paramètres.

4.1 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'ECHANTILLON.

Les gouttelettes d'eau dispersée sont en étroite interaction avec l'agent émulsifiant.

Nous avons vu précédemment (page 33) que cette interaction peut être caractérisée par le rapport μ des masses d'eau et de lanoline entrant dans la composition de l'échantillon. Ce rapport est relié à la fraction massique P en eau de l'émulsion et à la fraction massique ρ en lanoline de l'émulsionnant par l'expression :

$$\mu = \frac{1}{\rho} \frac{P}{1 - P}$$

Les paramètres ρ et P étant indépendants, l'influence des variations de μ peut être étudiée à ρ ou à P constant. Dans le premier cas on est amené à expérimenter sur des quantités d'eau différentes dispersées au sein de supports identiques, dans le second cas on est conduit à examiner le comportement de quantités d'eau identiques dispersées dans des supports différents. Les deux cas ont été envisagés.

4.1.1 - DISPERSIONS DE QUANTITES D'EAU DIFFERENTES AU SEIN DE SUPPORTS IDENTIQUES.

Ces dispersions ont été étudiées à - 26°C en utilisant un support émulsionnant de fraction massique ρ en lanoline égal à 0,25.

Pour chacun de ces échantillons, nous fournissons ci-dessous les variations des paramètres ε'_s, ε'_d et ν_c et nous représentons l'évolution de l'absorption dans le diagramme (ε'', ν).

Emulsion d'eau de fraction massique P 0, 13 (0, 6)

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
2	3, 80	3, 30	160
4	3, 80	3, 30	160
8	3, 80	3, 30	160
23	3, 85	3, 25	140
29	3, 85	3, 20	125
45	4	2, 95	105
52	4, 10	2, 85	90
76	4, 45	2, 50	80
145	4, 50	2, 35	63

TABLEAU 1

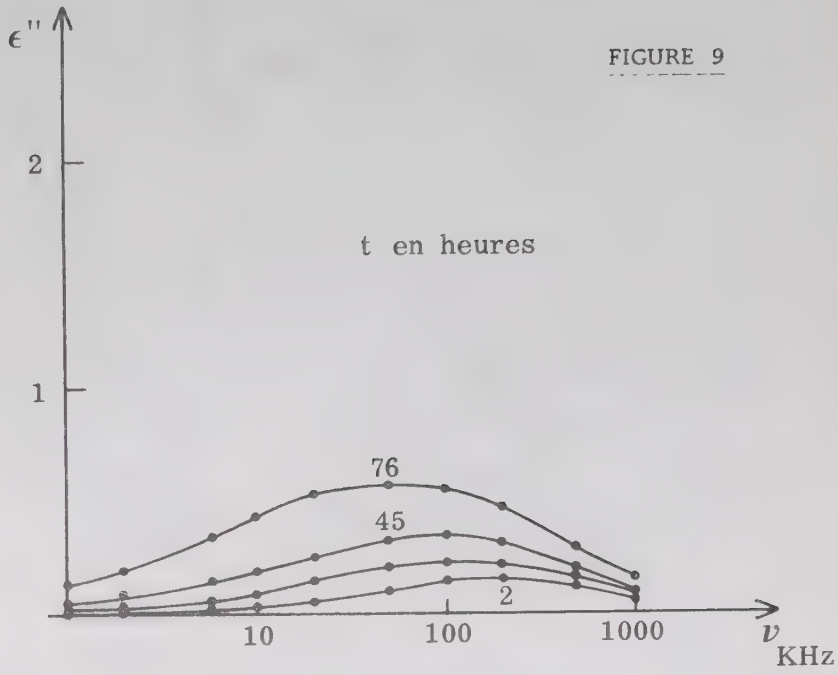


FIGURE 9

Emulsion d'eau de fraction massique P = 0, 25 (= 1, 3)

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
1	5, 70	4, 70	83
3,5	5, 70	4, 70	83
9	5, 70	4, 65	79
23	5, 80	4, 35	70
28	5, 80	4, 15	63
45	6, 15	3, 25	40
51	6, 35	2, 90	32
76	6, 60	2, 50	28
144	6, 60	2, 45	32

TABLEAU 2

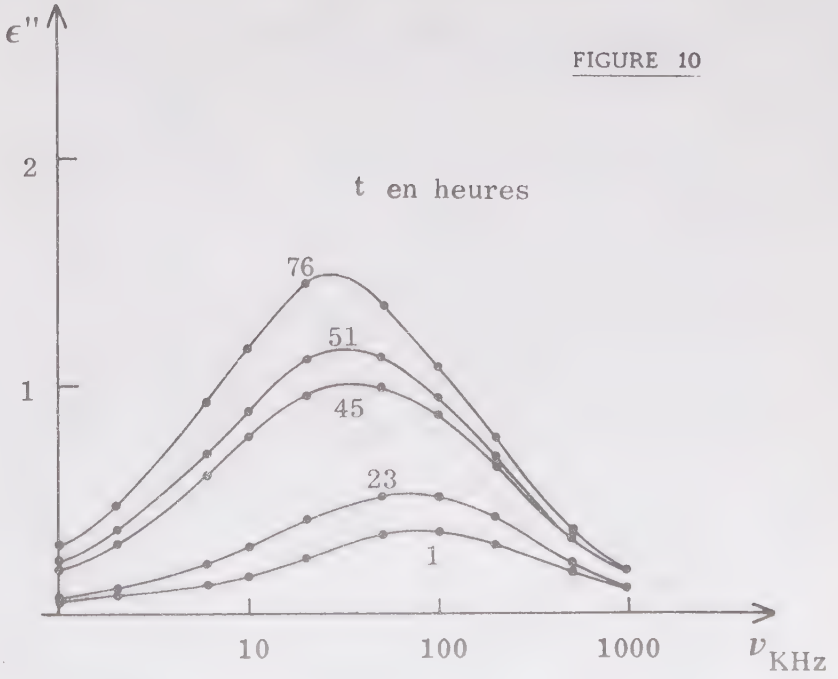


FIGURE 10

Emulsion d'eau de fraction massique P = 0, 34 (μ = 2, 1)

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
1	8, 50	6, 55	50
3	8, 50	6, 55	50
8	8, 50	6, 50	50
23	8, 55	5, 85	35
28	8, 60	5, 35	32
45	9, 20	3, 20	22
52	9, 50	2, 80	20
76	9, 40	2, 55	20
144	9, 30	2, 55	22

TABLEAU 3

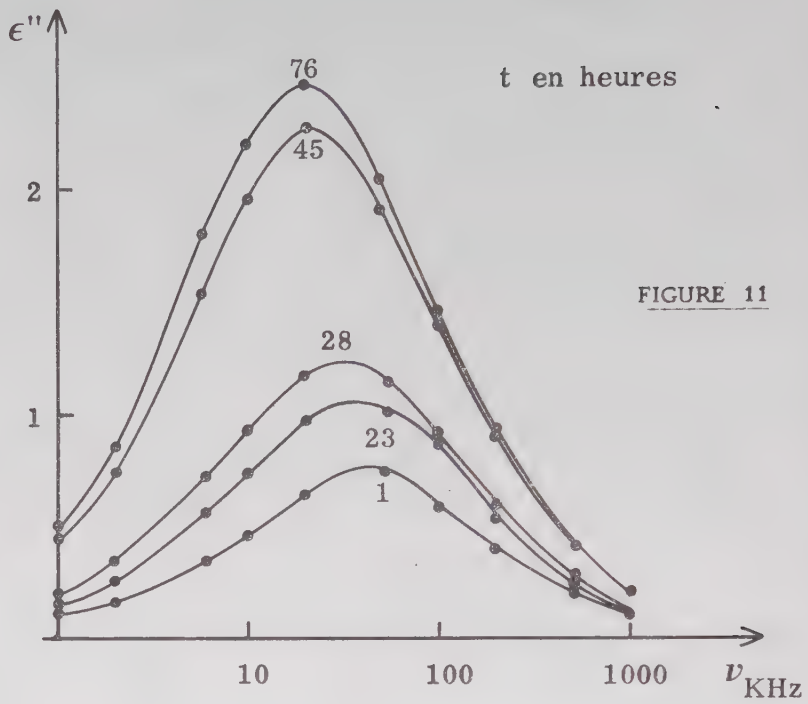


FIGURE 11

4.1.2 - DISPERSIONS DE QUANTITES D'EAU IDENTIQUES AU SEIN DE SUPPORTS DIFFERENTS.

Des émulsionnants différant par leur fraction massique ρ en lanoline ont été utilisés pour préparer des émulsions de fraction massique P en eau égale à 0, 33.

Pour chacune de ces émulsions nous donnons ci-après les variations à - 27°C des paramètres ε'_s, ε'_d et ν_c et nous représentons l'évolution de l'absorption dans le diagramme (ε'', ν) à cette même température.

Emulsion d'eau (ρ = 0, 22 μ = 2, 2)

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
0	7, 50	6, 10	160
1, 5	7, 50	6, 10	160
4	7, 50	6, 10	150
7	7, 50	6, 05	140
20	7, 50	5, 50	125
23, 5	7, 50	5, 20	100
28	7, 70	4, 50	63
47	8, 30	2, 75	45
57	8, 30	2, 60	46

TABLEAU 4

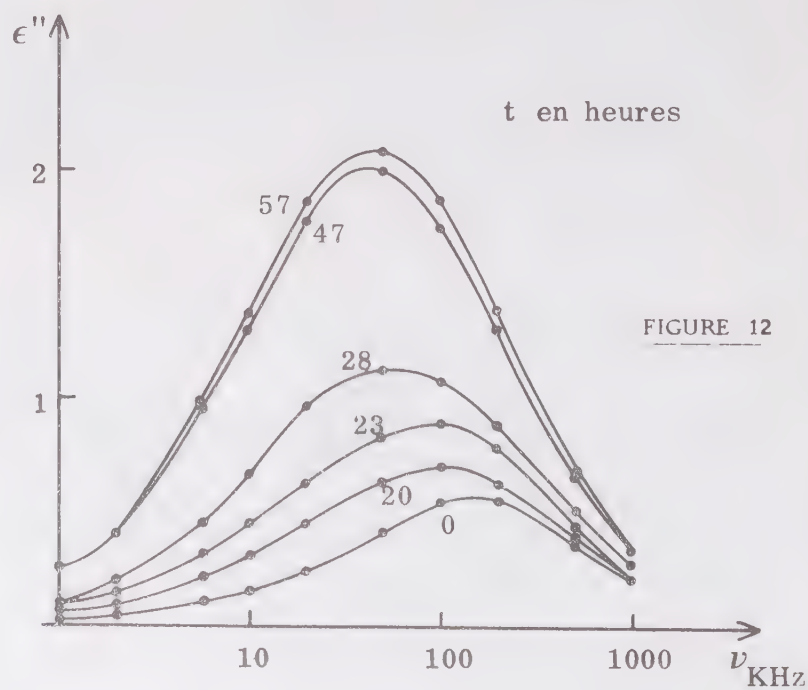


FIGURE 12

Emulsion d'eau (ρ 0, 15 μ 3, 3)

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
0	7, 90	6, 25	80
2	7, 90	6, 25	80
6	7, 90	6, 20	76
7, 5	7, 90	6, 10	69
12	7, 90	5, 30	40
17, 5	8	3, 70	28
21, 5	8, 10	2, 90	25
25, 5	8, 30	2, 60	23

TABLEAU 5

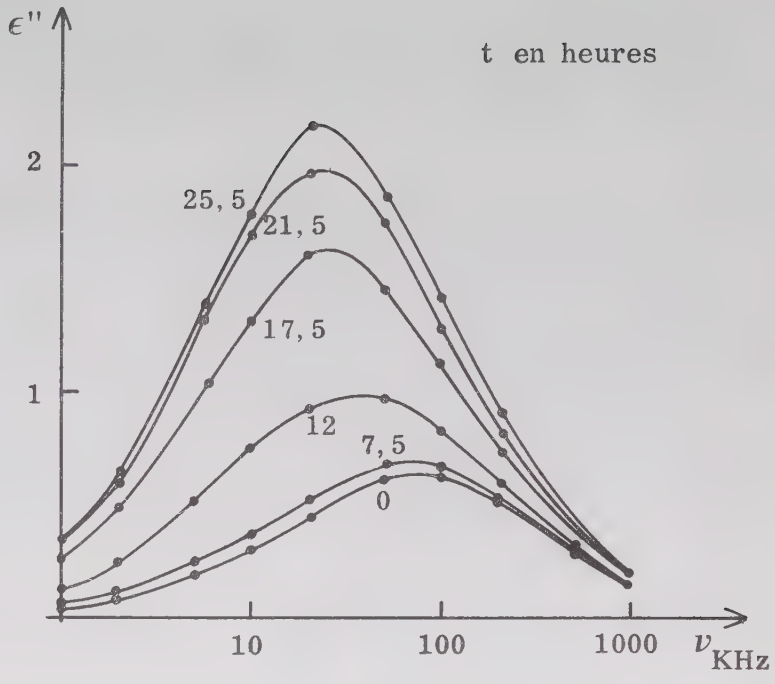


FIGURE 13

Emulsion d'eau (ρ = 0, 12 μ = 4, 1)

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
0	8, 10	6, 35	63
1, 5	8, 10	6, 35	63
5	8, 10	6	50
7	8, 10	5, 60	40
8, 5	8, 10	5, 10	32
12, 5	8, 10	3, 55	25
20	8, 20	2, 60	22
26	8, 20	2, 60	24

TABLEAU 6

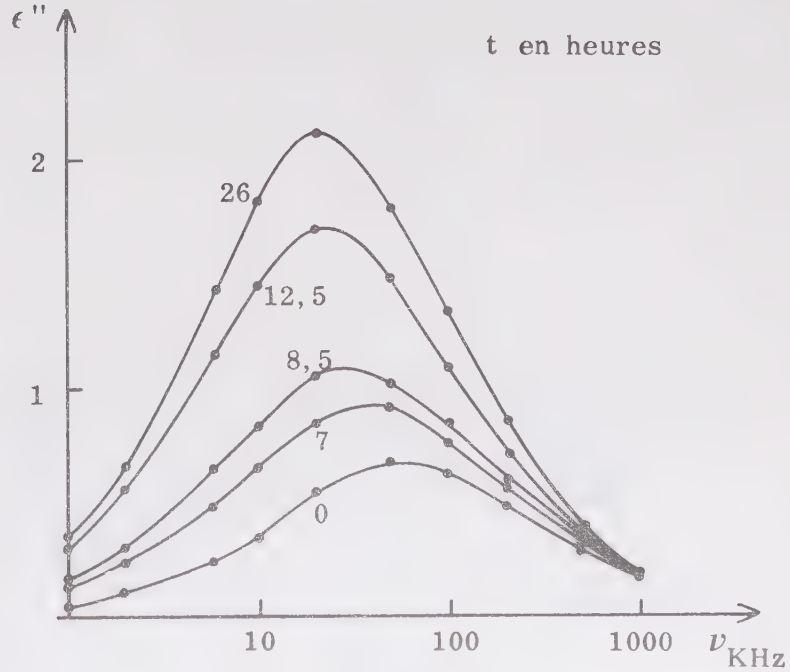


FIGURE 14

L'examen des Tableaux 1 à 6 montre que, quelle que soit la valeur de μ , l'évolution de la relaxation se traduit par une augmentation de ε'_s , une diminution de ε'_d et une décroissance de ν_c .

De plus, l'évolution caractérisée par la variation de ε'_d (*), est d'autant plus rapide que le paramètre μ est élevé (Fig. 15) .

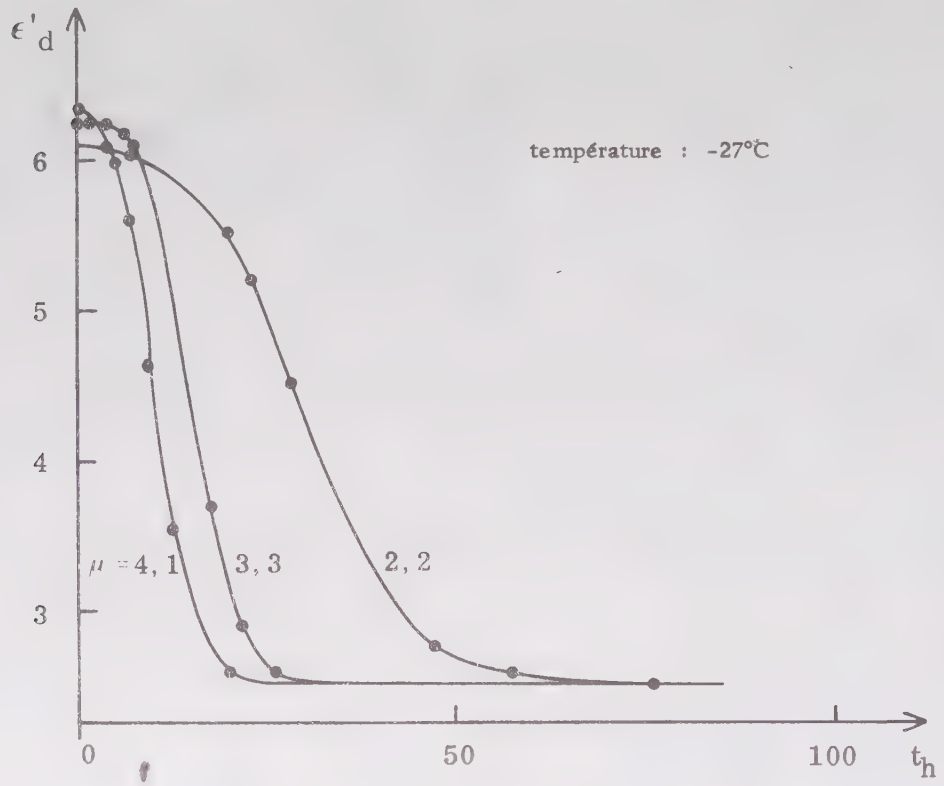


FIGURE 15

* Il est commode de caractériser le degré d'avancement de l'évolution par la variation de ε'_d . Des considérations simples nous suggèrent ce choix ; en effet la diminution relative de ε'_d étant toujours plus grande que l'augmentation relative de ε'_s et la variation de ε'_d étant plus reproductible que celle de ν_c , il en résulte une meilleure sensibilité et une plus grande précision du repérage . Par ailleurs, nous verrons au Chapitre III que l'interprétation théorique du phénomène rendra parfaitement compte des variations de ε'_d et que l'identification des valeurs théoriques et expérimentales de ε'_d permettra d'étudier le processus de congélation de l'eau dispersée .

4. 2 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CONSERVATION.

Les expériences que nous rapportons ici concernent des émulsions d'eau identiques ($P = 0,32$, $\rho = 0,25$) dont la rupture de surfusion spontanée intervient vers $-40°C$.

L'étude de l'influence de la température de conservation sur l'évolution de la relaxation de ces échantillons ne peut être convenablement effectuée qu'entre $-15°C$ et $-31°C$ environ. En effet, au-dessus de $-15°C$, les émulsions restent stables au moins durant plusieurs semaines, ce qui rend très difficile la mise en évidence du phénomène, tandis qu'au-dessous de $-31°C$ l'évolution est trop rapide pour pouvoir être détectée dans de bonnes conditions avec notre dispositif de mesure (la durée de la détermination d'un diagramme d'absorption n'est plus négligeable devant la constante de temps du phénomène). L'influence de la température de conservation a donc été étudiée à $-20°C$, $-27°C$, $-31°C$.

L'examen des Figures et Tableaux suivants montre que, quelle que soit la température de conservation, l'évolution de la relaxation se traduit par une augmentation de ε'_s , une décroissance de ε'_d et une diminution de ν_c .

θ $-20°C$

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
1	7, 05	5, 90	89
20	7, 05	5, 90	89
50	7, 05	5, 90	89
91	7, 10	5, 80	89
115	7, 15	5, 70	89
192	7, 30	5, 35	76
216	7, 35	5, 10	71
241	7, 50	4, 80	63
259	7, 60	4, 60	58
289	7, 65	4, 20	54
361	8, 10	3, 45	42
384	8, 20	3, 20	40
427	8, 30	2, 95	40
451	8, 40	2, 80	40
528	8, 40	2, 60	40
595	8, 40	2, 55	40

TABLEAU 7

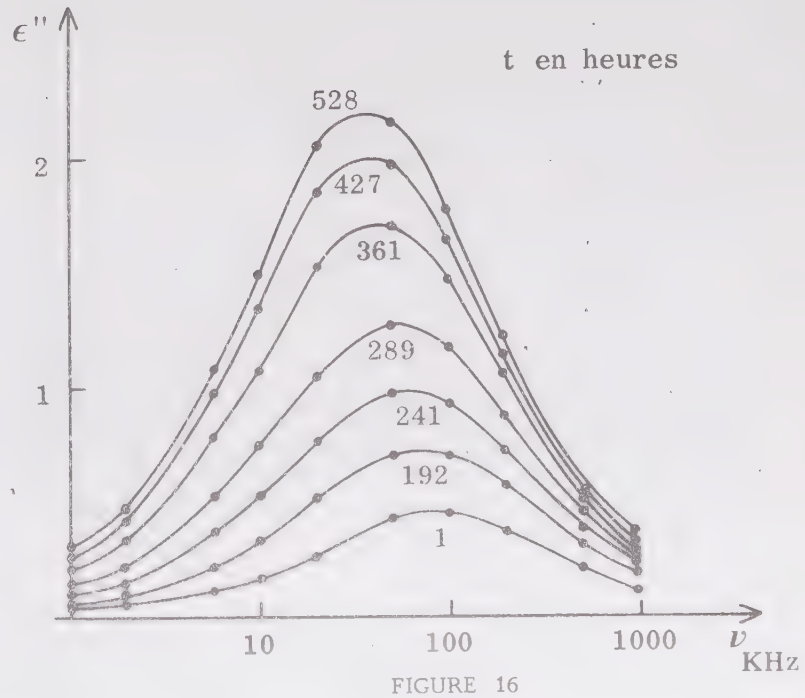


FIGURE 16

θ = - 27°C

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
2	7, 50	6, 10	71
16	7, 50	6, 10	71
20	7, 50	6, 05	71
40	7, 50	5, 80	63
48	7, 60	5, 65	50
83	7, 90	4, 60	36
170	8, 60	2, 65	28
211	8, 60	2, 55	28

TABLEAU 8

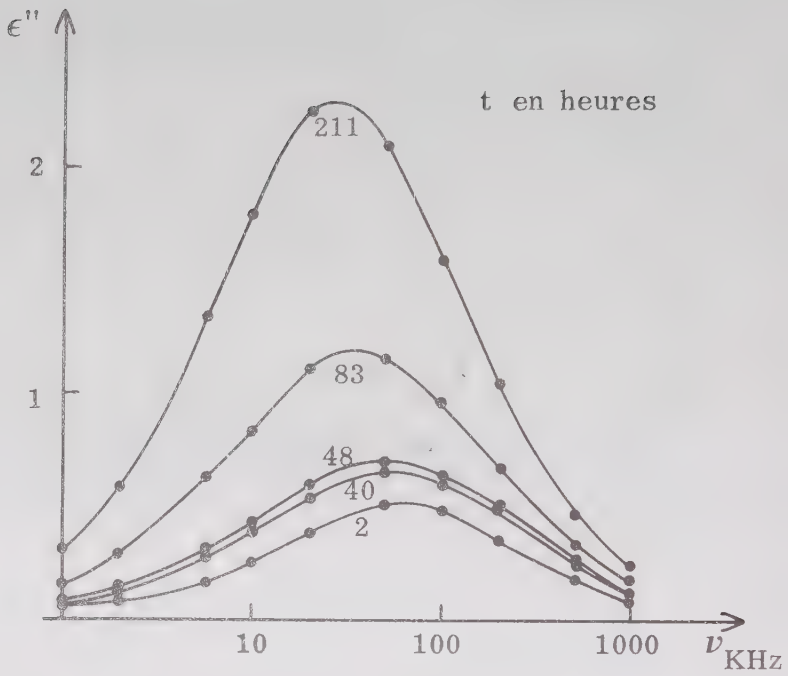


FIGURE 17

θ = - 31°C

t_h	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
1	7, 50	6, 10	50
3, 5	7, 50	6, 05	30
20	7, 80	4, 05	16
21, 5	7, 80	3, 75	14
25	8	3, 25	13
27	8, 10	3, 05	13
45	8, 30	2, 55	13
68	8, 30	2, 55	14

TABLEAU 9

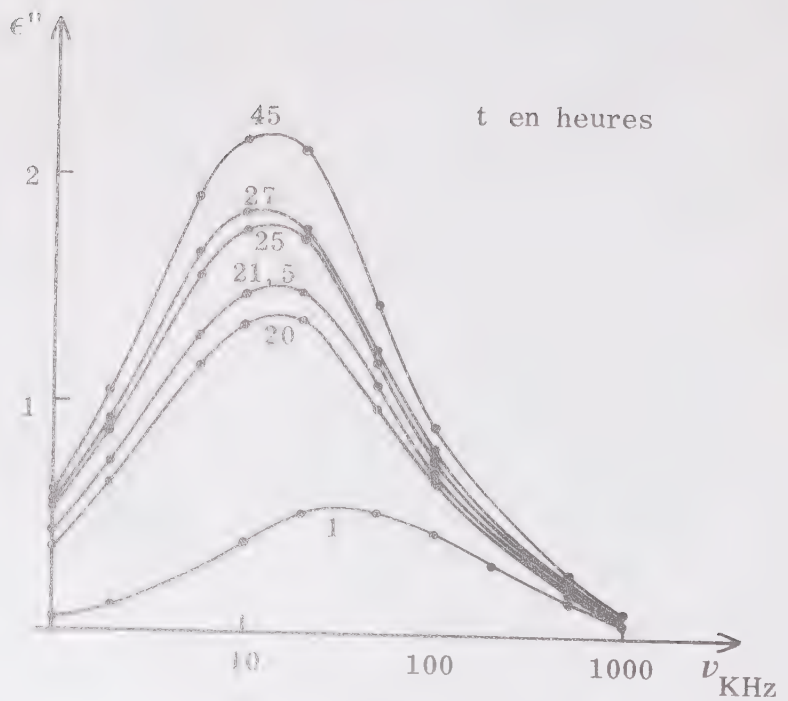


FIGURE 18

La Figure 19 montre que l'évolution est d'autant plus rapide que la température de conservation est plus basse .

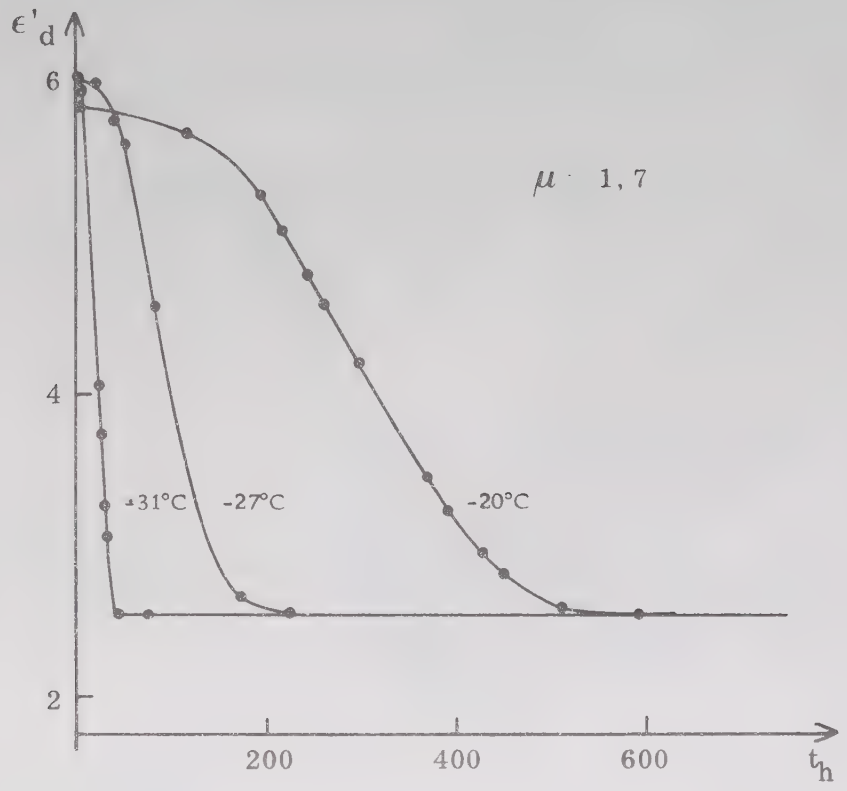


FIGURE 19

4.3 - INFLUENCE DE SUBSTANCES INTRODUITES DANS L'EAU.

Les expériences que nous rapportons dans cé paragraphe ont été effectuées en collaboration avec M. MATHURIN ; ayant déjà été publiées [29] , nous n'en donnons ici que les résultats essentiels .

Ces travaux portent sur l'étude d'émulsions dont la phase dispersée est une solution aqueuse obtenue par dissolution dans l'eau d'une substance connue. Dans chaque cas, la quantité de substance dissoute est assez faible pour que la rupture spontanée de la surfusion de l'émulsion se produise toujours vers - 40 °C .

L'influence de la substance sur la cinétique d'évolution se déduit de la comparaison, à température donnée, du comportement de l'émulsion de solution aqueuse avec celui de l'émulsion d'eau de mêmes caractéristiques .

Les substances introduites sont des substances qui présentent une analogie de structure avec la glace (PbI_2 , CdI_2) ou des corps qui donnent en solution des ions ou des molécules de différentes tailles (chlorures alcalins ou acides organiques de la série aliphatique) .

Les résultats sont présentés dans l'ordre suivant :

- Influence des chlorures alcalins .
- Influence des acides organiques de la série aliphatique .
- Influence de substances présentant une analogie de structure avec la glace .

4.3.1 - INFLUENCE DES CHLORURES ALCALINS .

Une série d'expériences consacrée à l'étude d'émulsions dont la phase dispersée est constituée d'une solution aqueuse d'un chlorure alcalin (Li Cl, Na Cl , K Cl , Rb Cl ou Cs Cl) de formalité 0, 001 , montre que l'allure générale de l'évolution ne dépend pas de la substance dissoute (Fig. 20 - cas du Cs Cl) .

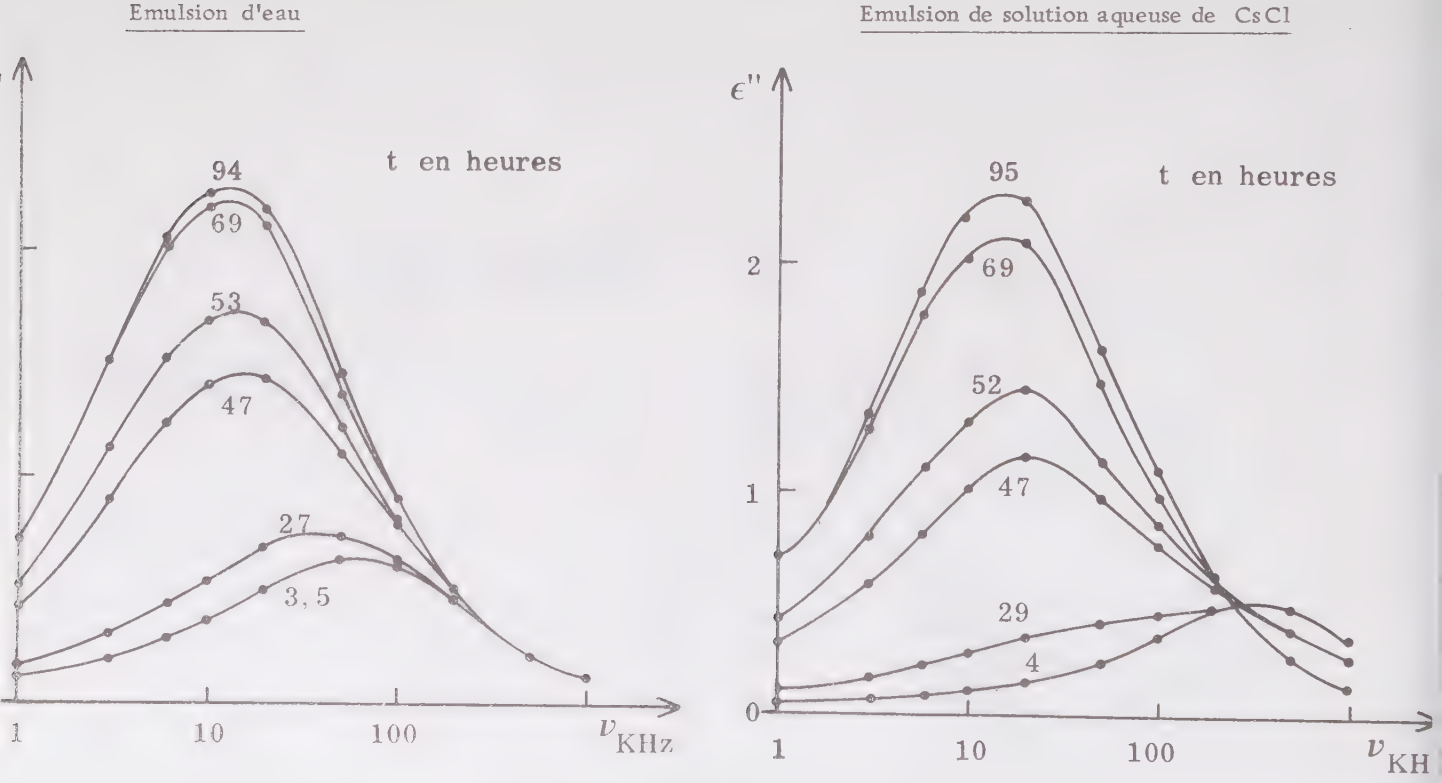


FIGURE 20 : Emulsions de fraction massique P = 0, 32 dans un mélange de 25 % de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -28°C

D'autre part la Figure 21 montre que, à la reproductibilité des mesures près, l'évolution dépend peu du chlorure alcalin dissous .

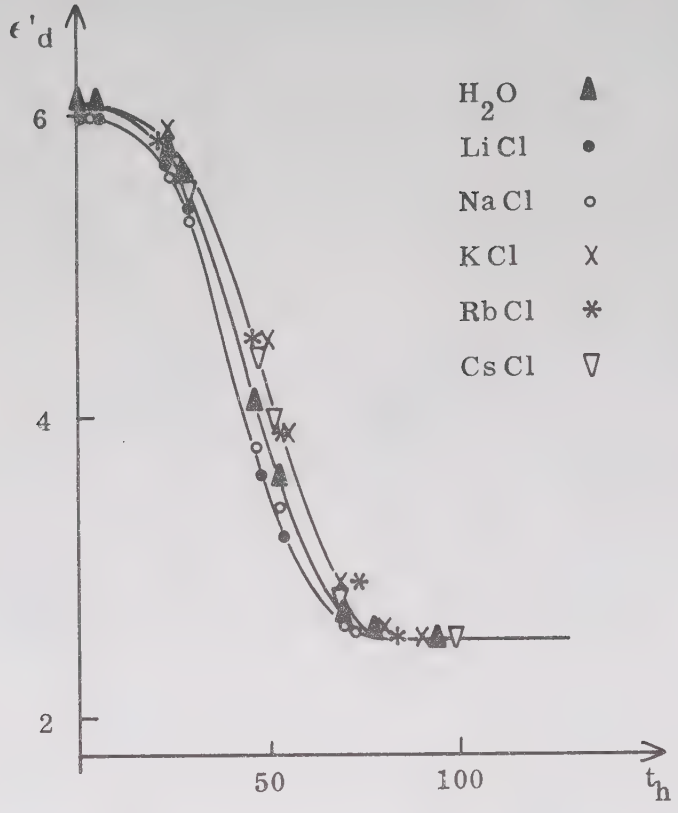


FIGURE 21

4 . 3 . 2 - INFLUENCE DES ACIDES ORGANIQUES DE LA SERIE ALIPHATIQUE.

L'étude d'émulsions dont la phase dispersée est constituée d'une solution aqueuse d'un acide organique de la série aliphatique ($H-COOH$, CH_3-COOH , CH_3-CH_2-COOH , $CH_3-(CH_2)_2-COOH$) de formalité 0,001 , montre que l'allure générale de l'évolution ne dépend pas de la substance dissoute (Figure 22 - cas du CH_3-CH_2-COOH) .

L'influence de l'acide dissous sur la cinétique d'évolution est représentée sur la Figure 23 .

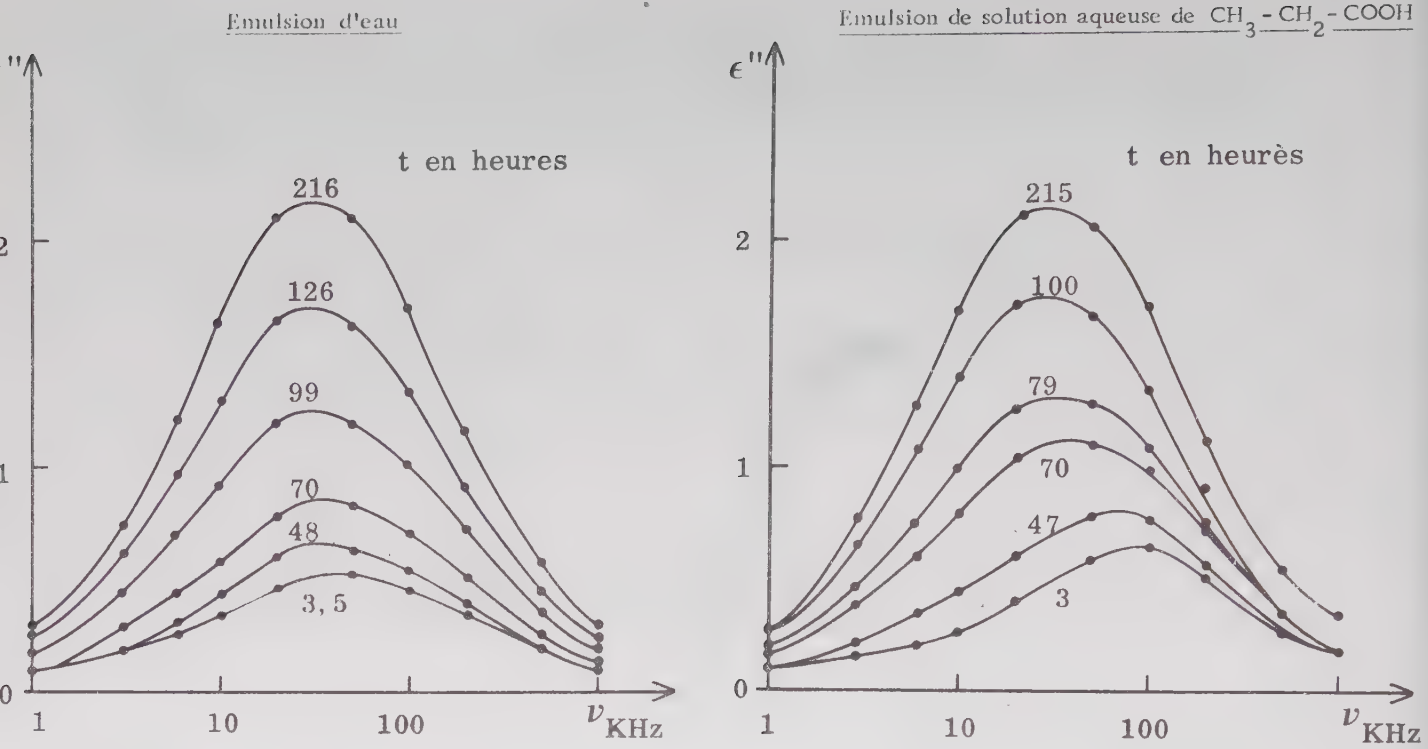


FIGURE 22 : Emulsions de fraction massique P = 0, 32 dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -26°C

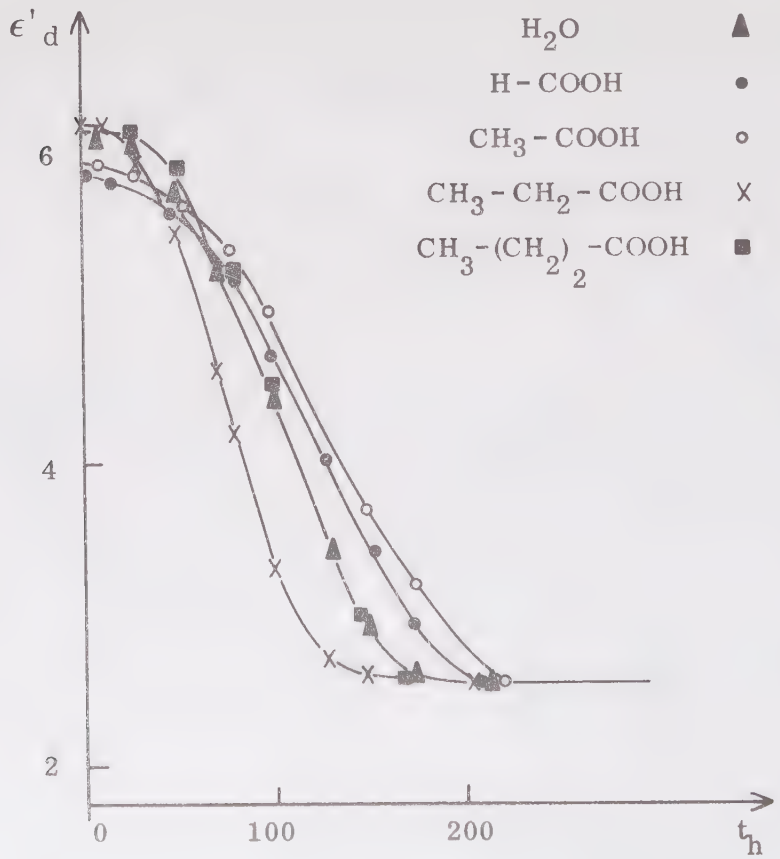


FIGURE 23

4.3.3 - INFLUENCE DE SUBSTANCES PRESENTANT UNE ANALOGIE DE STRUCTURE AVEC LA GLACE.

Les mesures ont été effectuées sur des émulsions dont la phase dispersée est constituée d'une solution aqueuse d'un corps qui présente une analogie de structure avec la glace (CdI_2 , PbI_2) ou encore une solution de NH_4F substance souvent utilisée pour le dopage de la glace

Lorsque la formalité de la solution est faible ($\leq 10^{-3}$) les phénomènes sont comparables à ceux qui ont été rapportés jusqu'ici : l'évolution de la relaxation se traduit par une croissance de ε'_s , une diminution de ε'_d et une décroissance de ν_c [29] . L'influence du corps dissous sur la cinétique d'évolution est représentée sur la Figure 24 . On voit que PbI_2 accélère le processus .

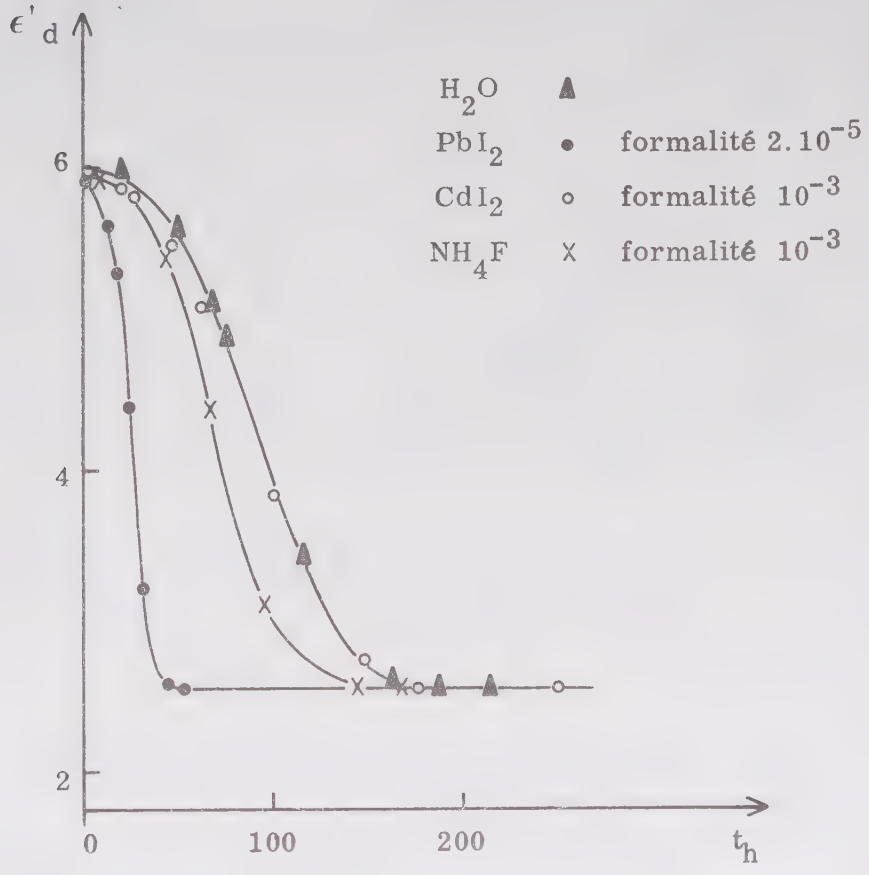


FIGURE 24 : Variations des permittivités limites ε'_d d'émulsions de fraction massique P = 0, 32 dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -27°C .

Lorsque la formalité de la solution est plus élevée (0,01 ou 0,1 pour CdI_2 par exemple), les émulsions de solution aqueuse surfondue n'absorbent pratiquement pas entre 1 KHz et 1 MHz et il n'est par conséquent pas possible de mesurer les paramètres ε'_d et ν_c de ces échantillons avec notre dispositif expérimental.

Cependant au bout d'un certain laps de temps, une absorption apparaît dans le domaine de fréquences considéré et les phénomènes présentent alors la même allure que ceux observés sur les émulsions d'eau (Figure 25).

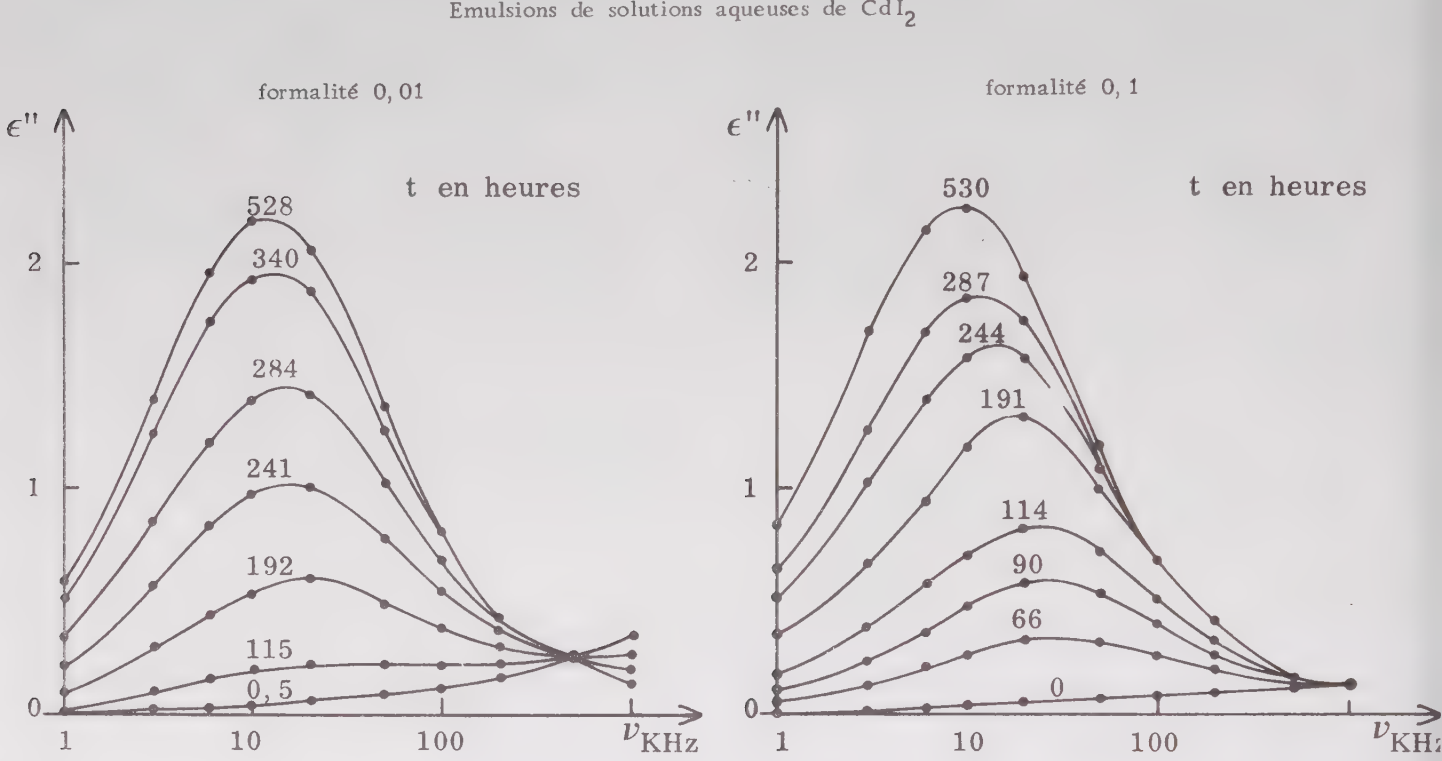


FIGURE 25 : Emulsions de fraction massique P = 0,32 dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -20°C

4.4 - CARACTERISTIQUES DES RELAXATIONS LIMITES.

Si l'on excepte le cas des émulsions de solution aqueuse de CdI_2 de formalité supérieure ou égale à 0,01, l'évolution de la relaxation présentée par les échantillons étudiés se traduit par les variations des paramètres ε'_s ε'_d et ν.

Comme nous l'avons déjà signalé (page 40), l'évolution peut être caractérisée par la variation de ε'_d. Dans le présent paragraphe, nous nous proposons de déterminer les caractéristiques de la relaxation avant que ne se manifeste la diminution de ε'_d (relaxation initiale), puis les caractéristiques de la relaxation dès la fin de cette décroissance (relaxation finale).

4.4.1 - RELAXATION INITIALE .

Quelles que soient la température de conservation, la structure de l'émulsion et les impuretés dissoutes (pourvu que celles-ci le soient en assez faible quantité) , les variations de ε' et de ε'' en fonction de $\log \nu$ ont la même allure que celles qui correspondent à une absorption dipolaire Debye (Tableau 10 , Figure 26) . D'autre part, la courbe représentant les variations de ε'' en fonction de ε' diffère peu d'un arc de cercle dont le centre est situé au dessous de l'axe des ε' (Figure 26) .

TABLEAU 10 — Emulsion d'eau surfondue de fraction massique P = 0, 32 dans un mélange de 25 % de lanoline et de 75 % d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -27°C

ν_{KHz}	1	3	10	13	16	20	50	80	100	130	160	200	250	300	500	700	1000
ε'	7, 44	7, 40	7, 30	7, 26	7, 22	7, 17	6, 84	6, 63	6, 54	5, 44	6, 38	6, 31	6, 27	6, 23	6, 17	6, 14	6, 12
ε''	0, 06	0, 11	0, 26	0, 30	0, 34	0, 38	0, 51	0, 51	0, 48	0, 44	0, 40	0, 35	0, 32	0, 29	0, 20	0, 16	0, 12

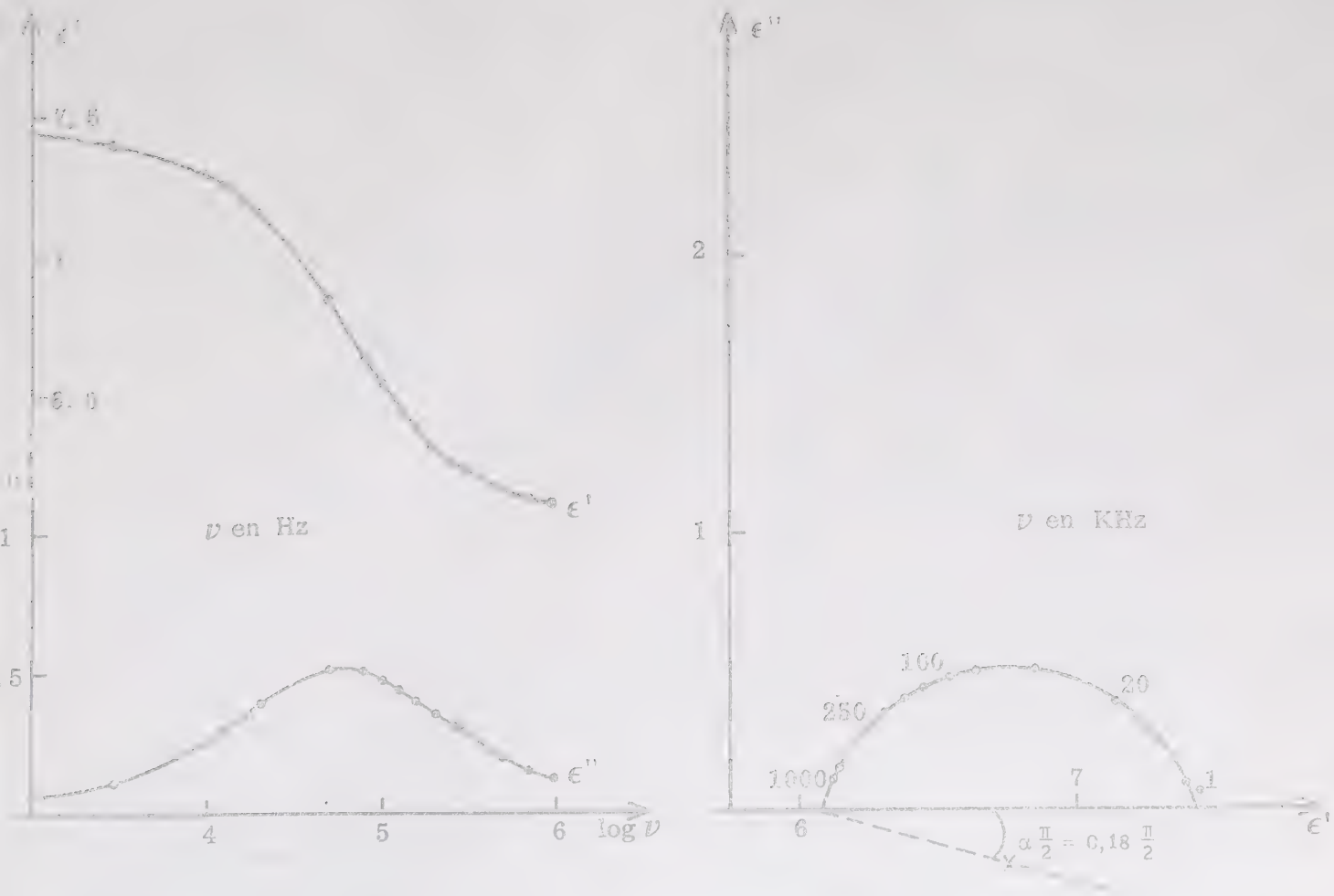


FIGURE 26 — Emulsion d'eau surfondue de fraction massique P = 0, 32 dans un mélange de 25 % de lanoline et de 75 % d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -27°C

Le paramétrage en fréquence du diagramme d'absorption est en première approximation, identique à celui qui correspond à une absorption dipolaire Debye à temps de relaxation distribués suivant une répartition de COLE-COLE :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

En effet, le logarithme de la quantité $\left(\frac{\varepsilon' - \varepsilon'_d}{\varepsilon''} - \text{cotg}\,(1-\alpha)\,\frac{\pi}{2} \right)$ varie linéairement en fonction du logarithme de la fréquence ν (Figure 27) et la pente $\alpha - 1$ de la droite obtenue permet de retrouver avec une précision satisfaisante la valeur de α déduite du tracé du diagramme de COLE-COLE (Figure 26).

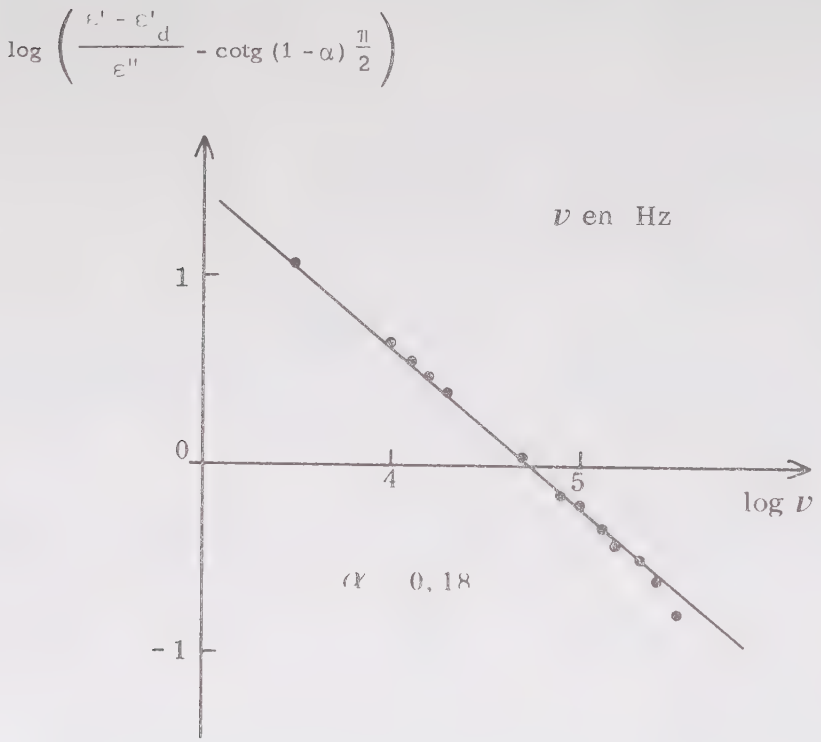


FIGURE 27

Les permittivités limites ε'_s et ε'_d dépendent peu de la température de conservation θ, de la fraction massique ρ en lanoline du support émulsionnant ou de l'impureté introduite (Tableau 11) ; elles sont cependant des fonctions croissantes de la fraction massique en phase dispersée (Tableau 12, Fig. 28).

TABLEAU 11

SUBSTANCE DISSOUTE OU DISPERSEE	θ °C	ρ	P	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
H_2O	-26	0, 25	0, 13 0, 25 0, 34	3, 80 5, 70 8, 50	3, 30 4, 70 6, 55	160 83 50
H_2O	-27	0, 22 0, 15 0, 12	0, 33	7, 50 7, 90 8, 10	6, 10 6, 25 6, 35	160 80 63
H_2O	-20 -27 -31	0, 25	0, 32	7, 05 7, 50 7, 50	5, 90 6, 10 6, 10	89 71 50
H_2O Li Cl (formalité 0, 001) Na Cl (formalité 0, 001) K Cl (formalité 0, 001) Rb Cl (formalité 0, 001) Cs Cl (formalité 0, 001)	-28	0, 25	0, 32	7, 80 7, 50 7, 50 7, 50 7, 50 7, 30	6, 10 6 6 6, 10 6 6	64 270 270 330 320 330
H_2O H - COOH (formalité 0, 001) CH_3 - COOH (formalité 0, 001) $CH_3 - CH_2$ - COOH (formalité 0, 001) $CH_3 - (CH_2)_2$ - COOH (formalité 0, 001)	-26	0, 25	0, 32	7, 70 7, 10 7, 20 7, 90 7, 70	6, 15 5, 90 6 6, 25 6, 20	50 250 110 100 110
H_2O PbI_2 (formalité 2.10^{-5}) NH_4F (formalité 0, 001) CdI_2 (formalité 0, 001)	-27	0, 25	0, 32	7, 65 7, 40 7, 40 7, 10	6, 20 5, 90 5, 90 5, 90	63 400 300 440

P	ε'_s	ε'_d
0	2, 60	2, 30
0, 13	3, 80	3, 30
0, 22	5, 20	4, 30
0, 25	5, 70	4, 70
0, 28	6, 75	5, 30
0, 33	8	6, 25
0, 34	8, 50	6, 55
0, 38	10, 30	7, 50
0, 42	12, 10	8, 50

TABLEAU 12

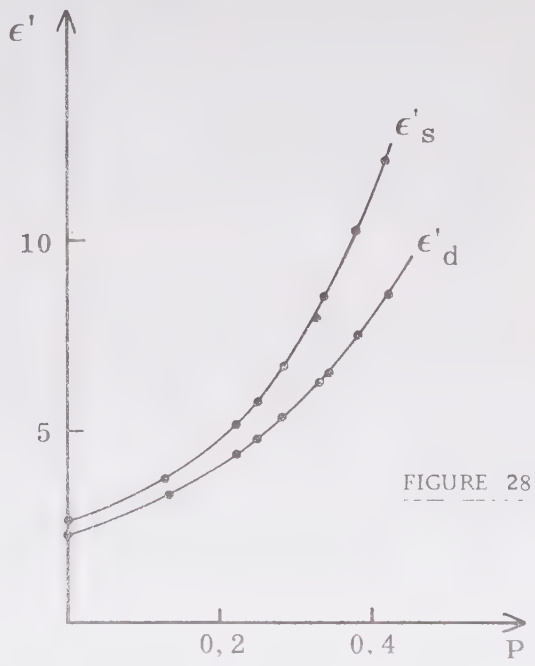


FIGURE 28

Emulsions d'eau surfondue dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline ; température : -26°C

Pour un échantillon déterminé, la variation linéaire du logarithme de ν_c en fonction de l'inverse de la température absolue permet de définir une énergie d'activation dont la valeur expérimentale est de l'ordre de 0,22 eV (Figure 29).

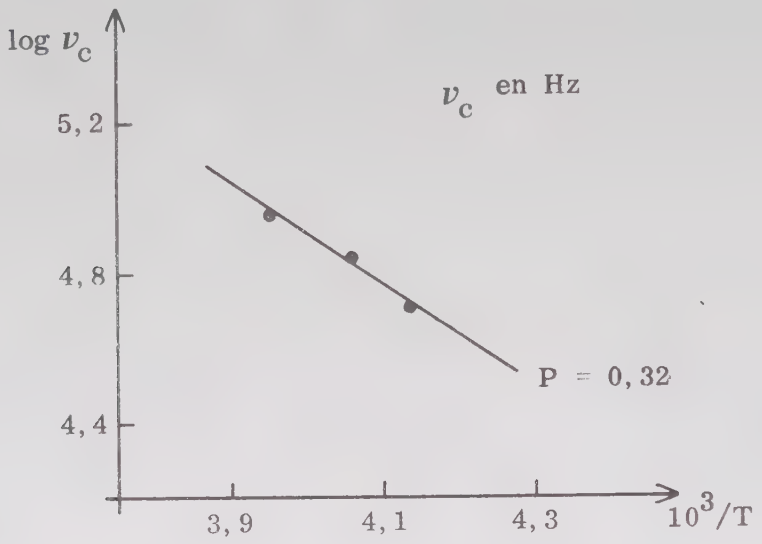


FIGURE 29 : Emulsion d'eau surfondue dans un mélange de 25 % de lanoline et de 75 % d'huile de vaseline

La fréquence ν_c fonction croissante de ρ et décroissante de P est d'autre part beaucoup plus élevée pour les émulsions de solutions aqueuses que pour les émulsions d'eau de mêmes caractéristiques (Tableau 11) ; ceci nous conduit à penser que la conductivité de la phase dispersée a un rôle important sur la relaxation observée et il est permis d'imaginer que la fréquence ν_c d'une émulsion de solution aqueuse surfondue de CdI_2 de formalité supérieure ou égale à 0,01 est assez élevée pour que, comme nous l'avons constaté expérimentalement, l'échantillon n'absorbe plus dans le domaine des ondes kilométriques.

En définitive, la relaxation initiale présente les mêmes caractéristiques que la relaxation des émulsions d'eau (cf. Chapitre I) et constitue un prolongement de cette dernière au-dessous de -15°C.

4.4.2 - RELAXATION FINALE

Quelles que soient la température de conservation, la structure de l'émulsion et les impuretés introduites, la relaxation finale présente les caractéristiques d'une absorption dipolaire Debye (Tableau 13 - Figure 30).

TABLEAU 13 — Emulsion de fraction massique 0, 32 dans un mélange de 25 % de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -27°C

ν_{KHz}	1	2	3	6	10	13	16	20	50	80	100	160	200	300	500	700	1000
ε'	8, 46	8, 36	8, 24	7, 86	7, 31	6, 94	6, 59	6, 21	4, 48	3, 79	3, 51	3, 17	2, 93	2, 77	2, 64	2, 60	2, 57
ε''	0, 34	0, 59	0, 82	1, 36	1, 79	2, 00	2, 14	2, 25	2, 10	1, 83	1, 60	1, 24	1, 04	0, 80	0, 47	0, 34	0, 25

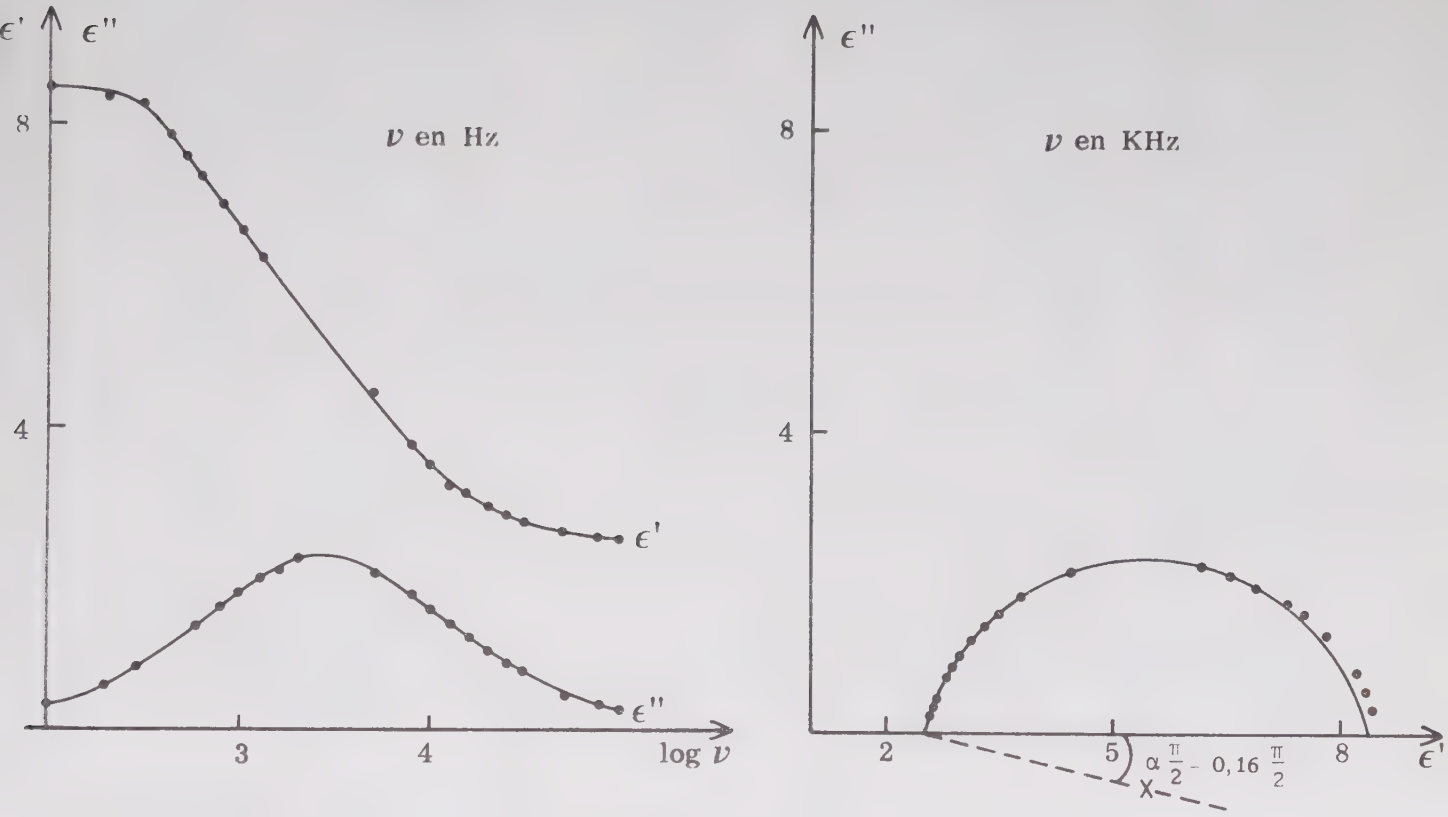


FIGURE 30 — Emulsion de fraction massique 0, 32 dans un mélange de 25 % de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; température : -27°C

La variation du logarithme de la quantité $\left(\frac{\varepsilon' - \varepsilon'_d}{\varepsilon''} - \text{cotg } (1-\alpha) \frac{\pi}{2} \right)$ en fonction du logarithme de la fréquence ν (Figure 31) , montre que, de part et d'autre du maximum d'absorption le paramétrage en fréquence du diagramme d'absorption est, en première approximation, identique à celui qui correspond à une absorption dipolaire Debye à temps de relaxations distribués suivant une répartition de COLE-COLE :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

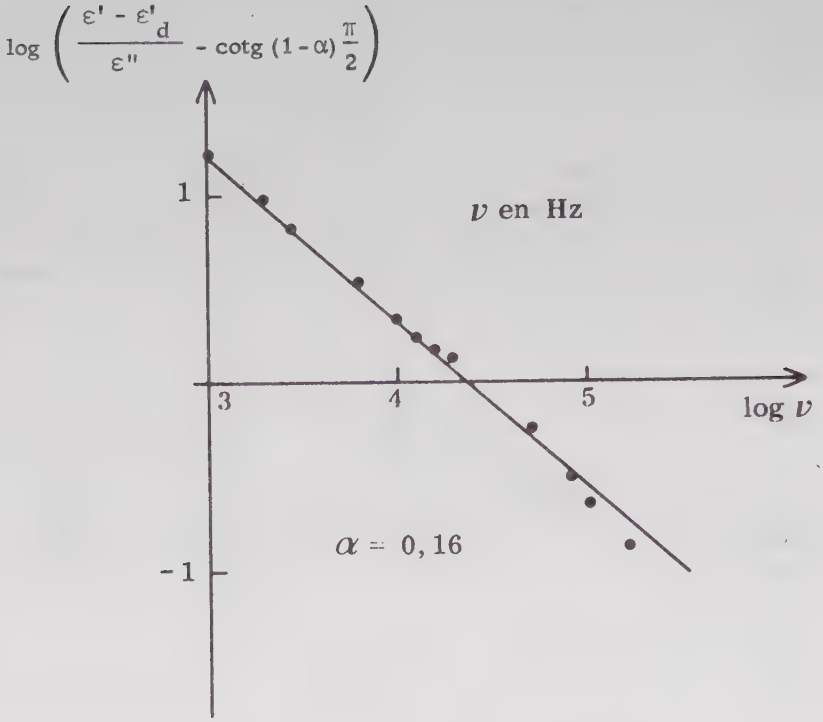


FIGURE 31

Les permittivités limites ε'_s et ε'_d dépendent peu de la température de conservation θ , de la fraction massique ρ en lanoline du support émulsionnant ou des impuretés (Tableau 14) ; elles sont cependant des fonctions croissantes de la fraction massique en phase dispersée (Tableau 15 , Figure 32) .

Pour un échantillon déterminé, la variation linéaire du logarithme de ν_c en fonction de l'inverse de la température absolue permet de définir une énergie d'activation dont la valeur expérimentale est initialement de l'ordre de 0, 50 eV entre - 40°C et - 60°C (Figure 33). D'autre part, la fréquence ν_c est une fonction décroissante de P (Tableau 14) .

TABLEAU 14

SUBSTANCE DISSOUTE OU DISPERSEE	θ °C	ρ	P	ε'_s	ε'_d	ν_c KHz
H_2O	-26	0, 25	0, 13 0, 25 0, 34	4, 50 6, 60 9, 30	2, 35 2, 45 2, 55	63 32 22
H_2O	-27	0, 22 0, 15 0, 12	0, 33	8, 30 8, 30 8, 20	2, 60 2, 60 2, 60	46 23 24
H_2O	-20 -27 -31	0, 25	0, 32	8, 40 8, 60 8, 30	2, 55 2, 55 2, 55	40 28 14
H_2O	-28	0, 25	0, 32	8, 50	2, 55	12
Li Cl (formalité 0, 001)				8, 60	2, 55	19
Na Cl (formalité 0, 001)				8, 90	2, 55	36
K Cl (formalité 0, 001)				8, 80	2, 55	20
Rb Cl (formalité 0, 001)				8, 80	2, 55	15
Cs Cl (formalité 0, 001)				8, 60	2, 55	16
H_2O	-26	0, 25	0, 32	8, 40	2, 55	32
H - COOH (formalité 0, 001)				8, 20	2, 55	55
CH_3 - COOH (formalité 0, 001)				8, 30	2, 55	30
CH_3 - CH_2 - COOH (formalité 0, 001)				8, 50	2, 55	29
CH_3 - $(CH_2)_2$ - COOH (formalité 0, 001)				8, 40	2, 55	21
H_2O	-27	0, 25	0, 32	8, 20	2, 55	13
PbI_2 (formalité 2.10^{-5}				8, 50	2, 55	22
NH_4F (formalité 0, 001)				8, 40	2, 55	40
CdI_2 (formalité 0, 001)				8, 45	2, 55	20
H_2O	-20	0, 25	0, 32	8, 60	2, 55	28
CdI_2 (formalité 0, 01)				8, 20	2, 55	13
CdI_2 (formalité 0, 1)				8, 40	2, 55	10

P	ε'_s	ε'_d
0	2, 6	2, 30
0, 13	4, 5	2, 35
0, 22	5, 6	2, 45
0, 25	6, 5	2, 45
0, 28	6, 9	2, 50
0, 33	8, 3	2, 55
0, 34	9, 3	2, 55
0, 38	10, 3	2, 60
0, 42	12, 3	2, 60

TABLEAU 15

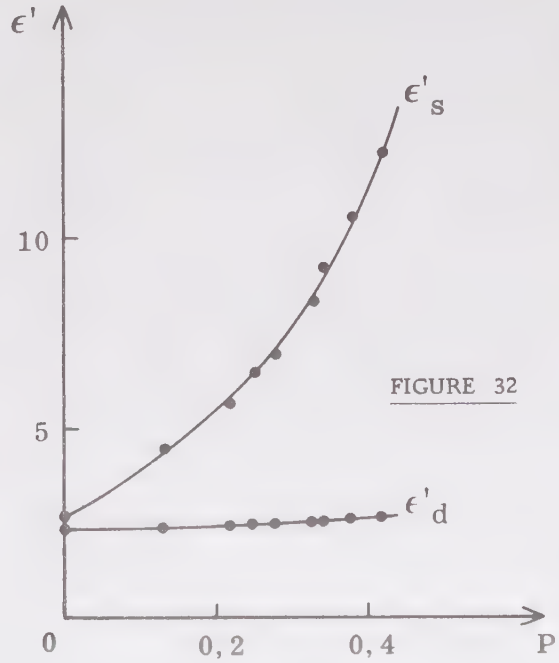


FIGURE 32

Emulsions dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline ; température : -26°C

θ °C	ν_c KHz
-39, 5	8, 7
-43, 5	6, 3
-47	4, 4
-50	3, 2
-52, 5	1, 9
-55, 5	1, 6
-59	1, 1

TABLEAU 16

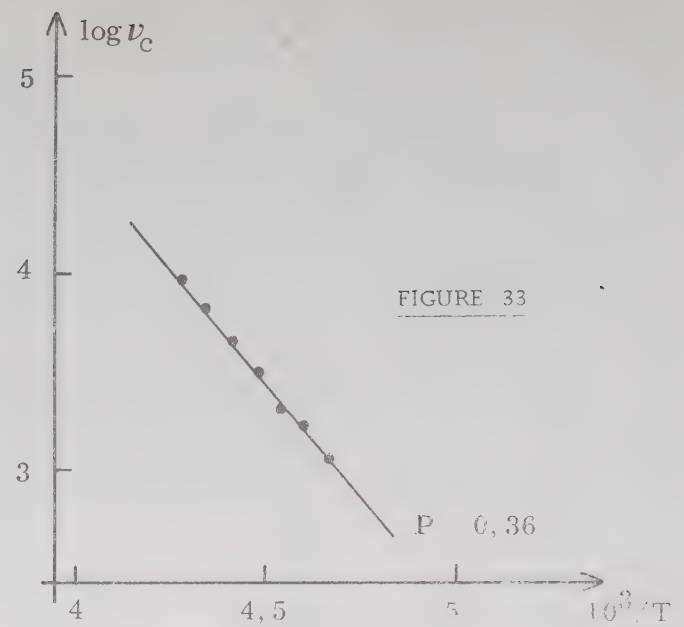
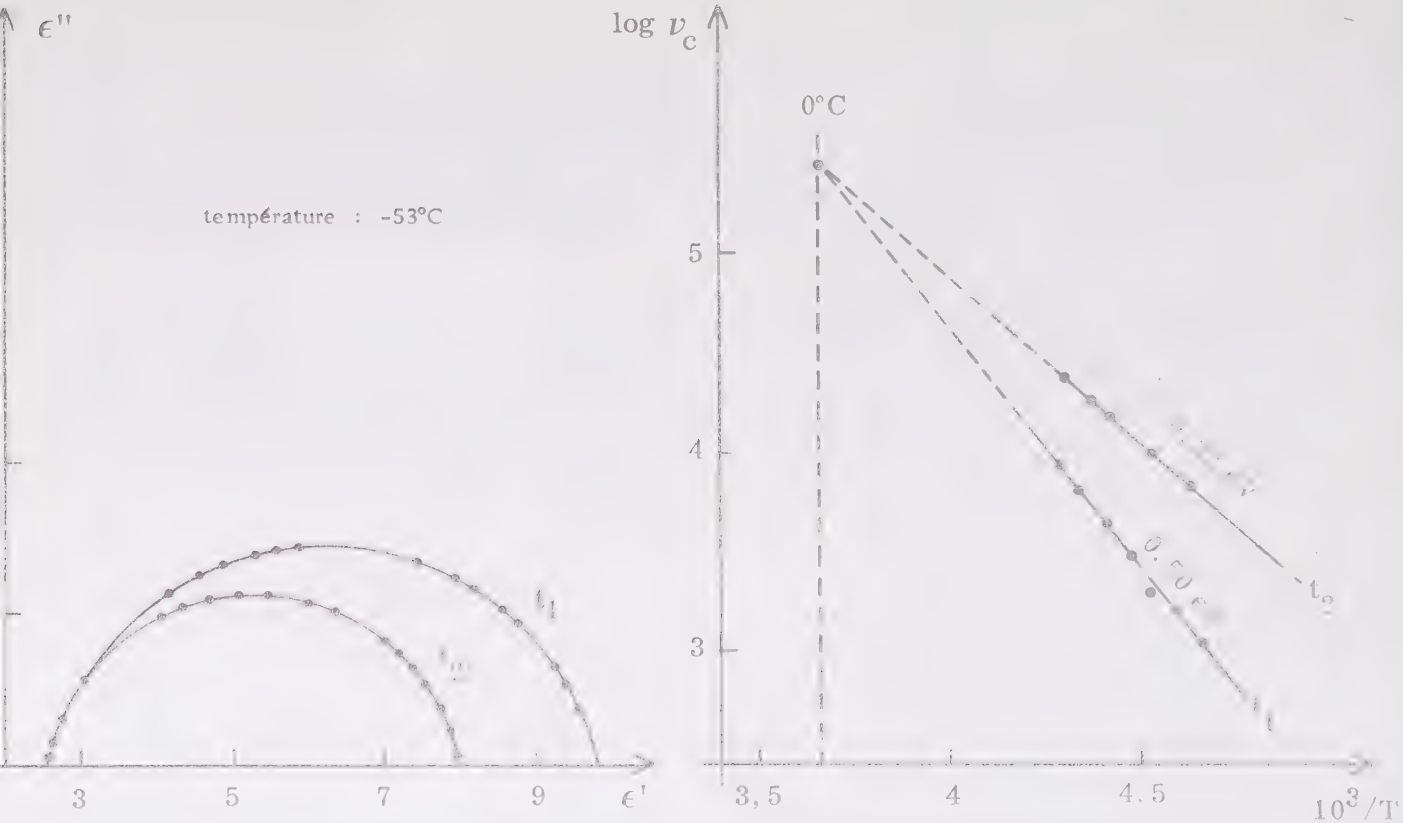


FIGURE 33

Emulsion de fraction massique P - 0, 36 en phase dispersée dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales)

Il convient enfin de signaler que si l'on conserve l'échantillon suffisamment longtemps, la relaxation que nous venons de décrire évolue à nouveau au cours du temps. Cette évolution beaucoup plus lente que celle que nous avons rapportée dans ce Chapitre, peut être sensiblement accélérée en maintenant l'émulsion à une température négative proche de 0°C. On constate alors une diminution de ε'_s et, comme pour les dispersions de glace (cf. Chapitre I), une décroissance de l'énergie d'activation de la relaxation (Figure 34).



34 : Emulsion de fraction massique P – 0, 36 dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline (proportions pondérales) ; entre les instants t_1 et t_2 (t_2 postérieur à t_1) l'émulsion a été maintenue 24 heures à -3°C.

5) CONCLUSION

Pour toute température comprise dans l'intervalle [-40°C , -15°C] l'expérience montre que la relaxation de type dipolaire Debye présentée par les émulsions d'eau surfondue dans le domaine des ondes kilométriques, évolue irréversiblement vers une relaxation de même type mais de paramètres différents (ε'_s plus élevé, ε'_d et ν_c plus faibles) dont le comportement est sensiblement analogue à celui de la relaxation des dispersions de glace.

L'introduction de substances diverses dans l'eau provoque un déplacement de la relaxation initiale vers les fréquences élevées mais ne modifie pas l'allure générale du phénomène.

La cinétique d'évolution dépend essentiellement de la structure de l'échantillon et de la température de conservation : elle est d'autant plus lente que l'environnement des gouttelettes dispersées est plus riche en lanoline (agent émulsifiant) et d'autant plus rapide que la température est plus basse (pratiquement instantanée vers - 40°C). Les substances introduites dans l'eau n'ont généralement pas d'influence sensible sur la cinétique d'évolution, excepté l'iodure de plomb.

- C H A P I T R E III -

1) - I N T R O D U C T I O N

2) - MODELE DE LA DOUBLE DISPERSION SPHERIQUE

3) - APPLICATION DU MODELE DE LA DOUBLE DISPERSION SPHERIQUE A L'ETUDE DIELECTRIQUE DU CHANGEMENT D'ETAT D'UNE PHASE DISPERSEE AU SEIN D'UNE EMULSION

- 3.1 - Principe de l'application
- 3.2 - Discussion de la validité de l'application du modèle de la double dispersion sphérique à l'étude diélectrique de la congélation de l'eau dispersée au sein d'une émulsion
- 3.3 - Confrontation avec l'expérience

4) - CALCUL DE LA QUANTITE D'EAU CONGELEE AU SEIN D'UN ECHANTILLON

- 4.1 - Influence de la structure des émulsions
- 4.2 - Influence de la température de conservation
- 4.3 - Influence des impuretés introduites dans l'eau

5) - REPARTITION DES CONGELATIONS AU COURS DU TEMPS

- 5.1 - Analyse des résultats expérimentaux
- 5.2 - Confrontation avec la théorie classique de la nucléation

6) - C O N C L U S I O N

1) INTRODUCTION

Il est vraisemblable que les phénomènes expérimentaux rapportés au Chapitre précédent peuvent être attribués à la congélation des gouttelettes dispersées. En effet, la relaxation initiale est analogue à celle des émulsions d'eau, la relaxation finale présente les mêmes caractéristiques que celle observée sur les dispersions de glace.

L'interprétation théorique des phénomènes d'évolution observés implique l'analyse préalable d'un certain nombre d'hypothèses relatives au processus de congélation des gouttelettes. On peut en effet imaginer les quatre processus suivants :

1) Il y a propagation des congélations à partir de certaines régions de la dispersion. Divers auteurs ont montré en effet que la congélation d'un globule provoque l'apparition d'aiguilles de glace sur la périphérie de la gouttelette ou l'éclatement du globule lui-même, ce qui permettrait l'ensemencement en cristaux de glace, donc la congélation,des gouttelettes les plus proches.

2) Des globules de glace présents au sein de la dispersion se développent aux dépens des gouttelettes d'eau surfondue en raison de la différence de tension de vapeur existant entre la glace et l'eau surfondue (extension aux milieux condensés de la théorie classique de T. BERGERON [33]).

3) La congélation , pas nécessairement simultanée pour tous les globules, se propage lentement au sein de chaque goutte.

4) La congélation, quasi-instantanée pour chaque gouttelette, ne se produit pas simultanément pour tous les globules.

Le premier processus ne peut être retenu. En effet, les concentrations en eau des émulsions étudiées étant toujours relativement faibles, il en résulte que les gouttelettes dispersées sont assez éloignées les unes des autres pour que la congélation de l'une d'elles n'entraîne pas la congélation des gouttelettes les plus proches.

On peut également écarter la seconde hypothèse car, pour les températures considérées, la perméation de l'eau à travers le support émulsionnant fait intervenir des constantes de temps très supérieures à celles des évolutions observées [34]. Enfin, la très petite taille des gouttelettes (rayon de l'ordre du

micron) conduit à penser que la congélation d'un globule est quasi-instantanée , ce que l'on peut vérifier en observant la congélation de gouttelettes isolées . Il semble donc que seule la quatrième hypothèse soit à retenir .

Si l'on suppose en outre, en première approximation, que le changement d'état conserve le caractère sphérique de la dispersion, et que celle-ci présente une isotropie statistique, les hypothèses retenues sont suffisamment simples pour permettre une interprétation théorique des phénomènes rapportés au Chapitre II . En effet, dans ces conditions, le calcul de la permittivité d'une émulsion d'eau au sein de laquelle les gouttelettes dispersées subissent la congélation se ramène au calcul de la permittivité d'une dispersion de globules d'eau et de globules de glace, la déformation continue du diagramme d'absorption pouvant être attribuée à l'augmentation au cours du temps du nombre des globules de glace au détriment du nombre des globules d'eau.

Nous proposons tout d'abord dans ce qui suit,un modèle permettant de calculer la permittivité complexe d'une dispersion constituée de globules de deux substances différentes (modèle de la double dispersion sphérique). Nous discutons ensuite les conditions d'application de ce modèle à l'étude diélectrique de la congélation de l'eau dispersée, en le confrontant à nos résultats expérimentaux. Nous en déduisons une méthode fournissant à chaque instant le pourcentage de gouttes congelées au sein d'un échantillon. L'examen de la répartition des congélations dans le temps nous conduit alors à définir une durée de vie plus probable des gouttelettes à l'état surfondu.

2) MODELE DE LA DOUBLE DISPERSION SPHERIQUE

Nous avons vu au Chapitre I (page 21) que, dans le cas de milieux absorbants soumis à l'action d'un champ électromagnétique alternatif sinusoïdal, la permittivité complexe ε^* d'une dispersion de globules est donnée, en fonction de la fraction volumique ϕ de la phase dispersée et des permittivités complexes ε^*_1 et ε^*_2 des phases dispersée et continue, par la relation :

$$(1) \qquad \varepsilon^*(\nu) = H\left[\varepsilon^*_1(\nu),\ \varepsilon^*_2(\nu),\ \phi\right]$$

où ν désigne la fréquence du champ électromagnétique appliqué.

Les prévisions d'ordre théorique obtenues grâce à l'analyse numérique de la relation (1) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux relatifs aux propriétés diélectriques des émulsions (Chapitre I). Ainsi que nous l'avons déjà souligné récemment [35], cela autorise à envisager une extension de la méthode au cas des systèmes polydispersés.

Soit, en effet, un système ternaire résultant de la dispersion au sein d'un milieu continu 2, de globules de deux substances 1a et 1b de caractéristiques diélectriques différentes. On peut assimiler un tel système à une dispersion des globules de la substance 1b (de permittivité complexe ε^*_{1b}) au sein d'une phase constituée par la dispersion au sein de la substance 2 (de permittivité complexe ε^*_2) des globules de la substance 1a (de permittivité complexe ε^*_{1a}). Suivant cette hypothèse, la permittivité complexe du système est donnée par une application composée de la transformation H.

Si l'on désigne par ψ la fraction volumique globale de la phase dispersée, et par ℓ la proportion volumique de substance 1a relative à la phase dispersée, la permittivité complexe est fournie par

$$(2) \qquad \varepsilon^*_{(ab)}(\nu) = H\left[\varepsilon^*_{1b}(\nu),\ H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu),\ \varepsilon^*_2(\nu),\ \varphi(\psi,\ell)\right],\ \phi(\psi,\ell)\right]$$

avec $\varphi(\psi,\ell)$ et $\phi(\psi,\ell)$ donnés par

$$\varphi(\psi, \ell) = \frac{\ell\psi}{1-(1-\ell)\psi} \qquad \text{et} \qquad \phi(\psi, \ell) = (1-\ell)\psi$$

On doit remarquer que la solution fournie par la formule (2) n'est pas la seule possible. En effet, on peut faire les mêmes raisonnements que précédemment en inversant le rôle des substances 1a et 1b ; on obtient alors une seconde solution, fournie par :

$$(2') \qquad \varepsilon^*_{(ba)}(\nu) \quad H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu), H\left[\varepsilon^*_{1b}(\nu), \varepsilon^*_{2}(\nu), \varphi'(\psi, \ell)\right], \phi'(\psi, \ell)\right]$$

avec $\varphi'(\psi, \ell)$ et $\phi'(\psi, \ell)$ donnés par :

$$\varphi'(\psi, \ell) = \frac{(1-\ell)\psi}{1-\ell\psi} \qquad \text{et} \qquad \phi'(\psi, \ell) = \ell\psi$$

Comme il n'est pas certain que les transformations définies par la relation (1) constituent un groupe commutatif, on doit vérifier, dans chaque cas d'espèce, si les formules (2) et (2') conduisent aux mêmes résultats, en procédant à une analyse numérique.

3) APPLICATION DU MODELE DE LA DOUBLE DISPERSION SPHERIQUE A L'ETUDE DIELECTRIQUE DU CHANGEMENT D'ETAT D'UNE PHASE DISPERSEE AU SEIN D'UNE EMULSION

3.1 - PRINCIPE DE L'APPLICATION.

Comme nous l'avons déjà signalé au début du présent Chapitre, le calcul de la permittivité complexe ε^* d'une émulsion dont la phase dispersée (substance 1a) subit un changement d'état (substance 1a → substance 1b) suppose le choix préalable d'un certain nombre d'hypothèses relatives au processus de changement d'état lui-même.

Compte tenu de l'analyse critique de ces hypothèses (page 61), nous explicitons ici le calcul de ε^* dans le cas d'un processus quasi-instantané pour chaque globule dispersé, mais non simultané pour tous les globules ; on suppose en outre que le changement d'état conserve le caractère sphérique et l'isotropie statistique de la dispersion, mais entraîne des discontinuités de la permittivité complexe et de la densité des globules dispersés ($\varepsilon^*_{1a} \neq \varepsilon^*_{1b}$, $d_{1a} \neq d_{1b}$), la permittivité complexe ε^*_2 et la densité d_2 du support émulsionnant demeurant par ailleurs inchangées.

Ainsi, lorsque seule une partie de la phase dispersée a subi le changement d'état, le calcul de ε^* se ramène à celui de la permittivité complexe d'une double dispersion sphérique (Figure 35) ; il peut donc être effectué en appliquant la méthode exposée au paragraphe précédent.

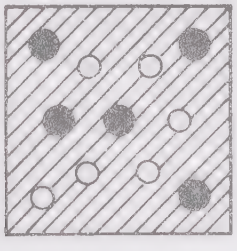


FIGURE 35

/// phase continue : ε^*_2 , d_2

O substance 1a : ε^*_{1a} , d_{1a}

● substance 1b : ε^*_{1b} , d_{1b}

La fraction massique globale P de la phase dispersée se conservant tout au long du changement d'état, il est commode de repérer les proportions des constituants 1a et 1b par leur fraction massique relative à la phase dispersée globale. Si q représente la fraction massique de substance 1b ($0 \leq q \leq 1$), la permittivité complexe de l'émulsion assimilée à une dispersion de globules de substance 1b au sein d'une émulsion de substance 1a est alors fournie par l'application composée de la formule de T. HANAI :

$$(3) \qquad \varepsilon^*_{(ab)}(\nu, q) = H\left[\varepsilon^*_{1b}(\nu),\ H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu),\ \varepsilon^*_{2}(\nu),\ \varphi(P, q)\right],\ \phi(P, q)\right]$$

avec $\varphi(P, q)$ et $\phi(P, q)$ donnés par :

$$(4) \qquad \varphi(P, q) = \frac{(1-q)\, P\, d_2}{(1-q)\, P\, d_2 + (1-P)\, d_{1a}}$$

$$(5) \qquad \phi(P, q) = \frac{q\, P\, d_{1a}\, d_2}{q\, P\, d_{1a}\, d_2 + (1-q)\, P\, d_{1b}\, d_2 + (1-P)\, d_{1a}\, d_{1b}}$$

Si l'on inverse le rôle de 1a et 1b, on obtient une seconde solution fournie par :

$$(3') \qquad \varepsilon^*_{(ba)}(\nu, q) = H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu),\ H\left[\varepsilon^*_{1b}(\nu),\ \varepsilon^*_{2}(\nu),\ \varphi'(P, q)\right],\ \phi'(P, q)\right]$$

avec $\varphi'(P, q)$ et $\phi'(P, q)$ donnés par :

$$(4') \qquad \varphi'(P, q) = \frac{q\, P\, d_2}{q\, P\, d_2 + (1-P)\, d_{1b}}$$

$$(5') \qquad \phi'(P, q) = \frac{(1-q)\, P\, d_{1b}\, d_2}{(1-q)\, P\, d_{1b}\, d_2 + q\, P\, d_{1a}\, d_2 + (1-P)\, d_{1a}\, d_{1b}}$$

Un cas particulier important se présente lorsque le support émulsionnant est non absorbant dans le domaine de fréquences considéré ; la permittivité complexe $\varepsilon_2^*(\nu)$ se réduit alors à sa permittivité statique ε_2 que l'on peut considérer comme un paramètre. Les relations (3) et (3') deviennent respectivement :

$$(6)\qquad \varepsilon^*_{(ab)}(\nu, q) \quad H\left[\varepsilon^*_{1b}(\nu)\ ,\ H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu)\ ,\ \varphi(P,q)\right]_{\varepsilon_2}\ ,\ \phi(P,q)\right]$$

et

$$(6')\qquad \varepsilon^*_{(ba)}(\nu, q) = H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu)\ ,\ H\left[\varepsilon^*_{1b}(\nu)\ ,\ \varphi'(P,q)\right]_{\varepsilon_2}\ ,\ \phi'(P,q)\right]$$

Ces relations sont intéressantes car elles établissent une correspondance entre les propriétés diélectriques de l'émulsion et les propriétés diélectriques avant et après changement d'état de la substance dispersée. En prenant pour $\varepsilon^*_{1a}(\nu)$ et $\varepsilon^*_{1b}(\nu)$ des fonctions représentant différents types d'absorption (absorption par conduction, par relaxation, ...) on peut, au moyen de l'analyse numérique des relations (6) et (6') , prévoir les modifications des propriétés diélectriques d'une émulsion dont la phase dispersée subit un changement d'état répondant aux conditions énoncées précédemment. Dans chaque cas d'espèce, la discussion de la validité de la méthode se fera en comparant les résultats fournis par les relations (6) et (6').

3.2 - DISCUSSION DE LA VALIDITE DE L'APPLICATION DU MODELE DE LA DOUBLE DISPERSION SPHERIQUE A L'ETUDE DIELECTRIQUE DE LA CONGELATION DE L'EAU DISPERSEE AU SEIN D'UNE EMULSION.

L'analyse numérique des relations (6) et (6') a été effectuée dans le cas de l'étude diélectrique de la congélation de l'eau dispersée au sein d'une émulsion. Pour cela, nous avons considéré qu'en ondes kilométriques, la permittivité complexe de la phase dispersée rend compte d'une absorption par conduction avant le changement d'état et d'une absorption dipolaire Debye après le changement d'état.

$$\varepsilon^*_{1a}(\nu) = \varepsilon'_{1as} + \frac{\chi_{1as}}{j\omega\varepsilon_o} \qquad \varepsilon^*_{1b}(\nu) = \varepsilon'_{1bd} + \frac{\varepsilon'_{1bs} - \varepsilon'_{1bd}}{1 + j\omega\tau_{1b}}$$

La détermination de $\varepsilon^*_{(ab)}(\nu, q)$ s'effectue au moyen d'une calculatrice I.B.M. 7044 à partir des relations (4) (5) et (6) .

Dans un premier temps, la calculatrice détermine $H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu)\ ,\ \varphi(P\ ,\ q)\right]_{\varepsilon_2}$ à partir des valeurs numériques de $\varepsilon^*_{1a}(\nu)$ couvrant tout le domaine des ondes kilométriques, des valeurs de ε_2 , P , d_2 , d_{1a} et des valeurs du paramètre q couvrant l'intervalle $[0,1]$.

Une difficulté se présente du fait que la transformation H est multivoque ; en effet, ε_2 et $\varphi(P\ ,\ q)$ étant donnés, à une valeur de $\varepsilon^*_{1a}(\nu)$ correspondent généralement trois valeurs possibles de $H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu)\ ,\ \varphi(P,\ q)\right]_{\varepsilon_2}$, car la relation de définition de H est du troisième degré.

Pour distinguer la solution ayant un sens physique, on se sert des critères suivants :

- $H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu)\ ,\ \varphi(P,\ q)\right]_{\varepsilon_2}$ étant de la forme $\varepsilon' - j\varepsilon''$, la solution à retenir est celle pour laquelle :

$$\varepsilon' > 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon'' > 0$$

- Lorsque la fréquence ν est élevée, ce critère n'est plus suffisant ; la permittivité ε^*_{1a} étant réelle pour les grandes valeurs de ν , il faut alors prendre la solution qui tend vers une limite réelle lorsque ν tend vers l'infini.

Dans un second temps, la calculatrice détermine $\varepsilon^*_{(ab)}(\nu,q)$ à partir des valeurs numériques de $\varepsilon^*_{1b}(\nu)$ et de $H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu)\ ,\ \varphi(P\ ,\ q)\right]_{\varepsilon_2}$ couvrant tout le domaine des ondes kilométriques, des valeurs de P , d_2 , d_{1a} et d_{1b} et de celles du paramètre q couvrant l'intervalle $[0,1]$.

Les solutions $\varepsilon^*_{ab}(\nu\ ,\ q)$ ayant un sens physique sont distinguées au moyen des critères énoncés plus haut.

La détermination de $\varepsilon^*_{(ba)}(\nu\ ,\ q)$ s'effectue d'une manière analogue à celle qui vient d'être exposée en utilisant cette fois les relations (6') (4') et (5').

Nous fournissons comme exemple les résultats de l'analyse numérique réalisée en donnant à ε'_{1as} la valeur 99,22 obtenue par extrapolation de -10°C à -27°C des variations de la permittivité statique de l'eau avec la température (R.H. COLE [36]) et en prenant à cette température la conductivité de l'eau surfondue égale à $1,4 \cdot 10^{-3}\ (\Omega \cdot m)^{-1}$.

$$\varepsilon^*_{1a} = 99,22 + \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{j\omega\varepsilon_o}$$

Par ailleurs, nous avons donné à ε'_{1bs} , ε'_{1bd} et τ_{1b} les valeurs 99,22 , 3,08 et $3,2 \cdot 10^{-4}$ s. fournies par AUTY et COLE [37] pour la glace à -27°C , ce qui revient à poser :

$$\varepsilon^*_{1b} = 3,08 + \frac{99,22 - 3,08}{1 + j\omega . 3,2 . 10^{-4}}$$

Enfin, les valeurs de ε_2 , d_{1a} et d_{1b} étant accessibles à l'expérience, nous avons pris :

$$\varepsilon_2 = 2,3 \qquad d_{1a} = 1 \qquad d_{1b} = 0,92$$

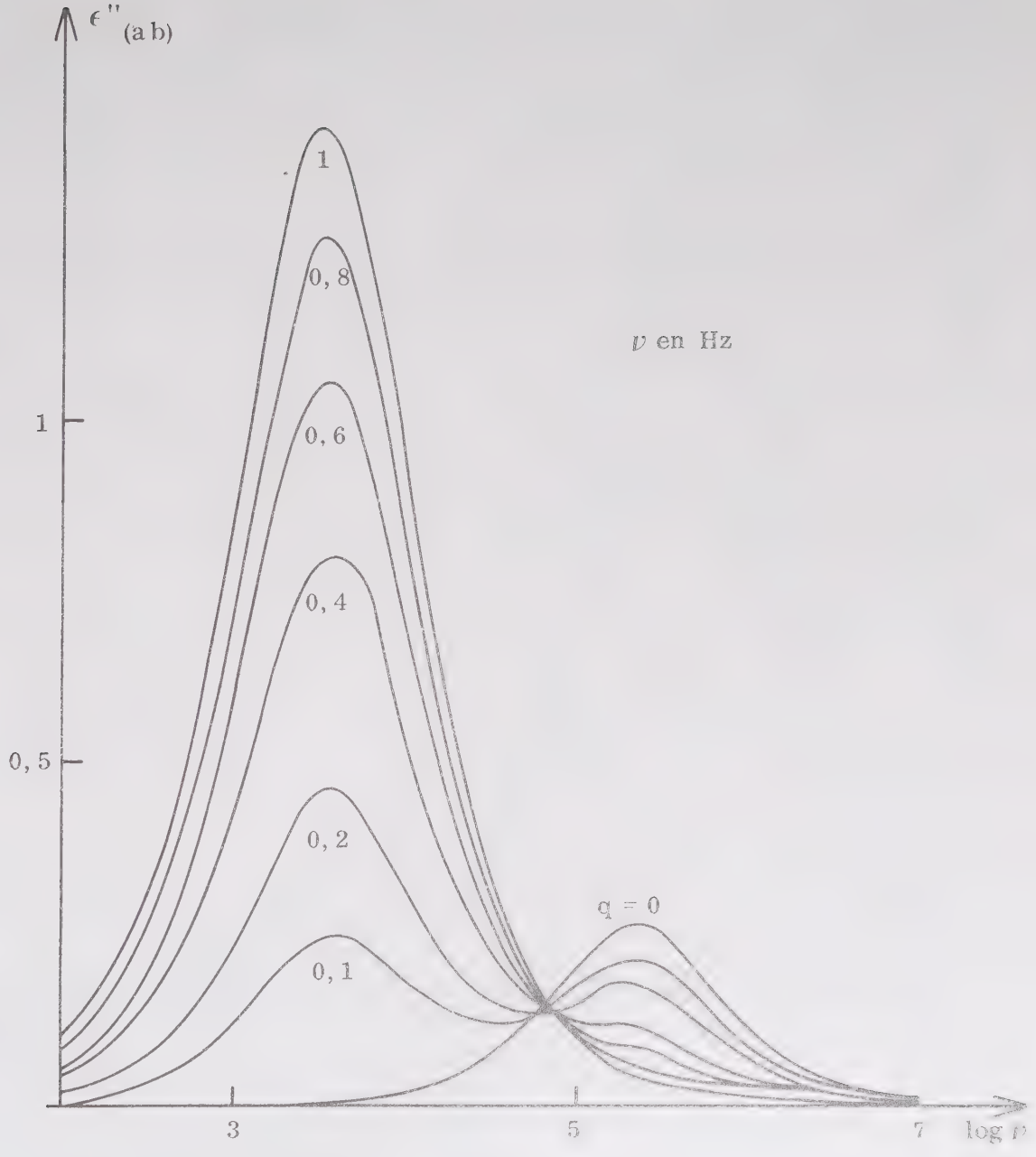


FIGURE 36 Emulsion de fraction massique P - 0,28

Quelle que soit la formule utilisée, le calcul montre que l'accroissement du nombre de globules ayant changé d'état se traduit au point de vue diélectrique par l'effacement progressif de la relaxation initiale (q 0) aux dépens d'une nouvelle absorption de plus grande intensité (q 1) (Figures 36 et 37) .

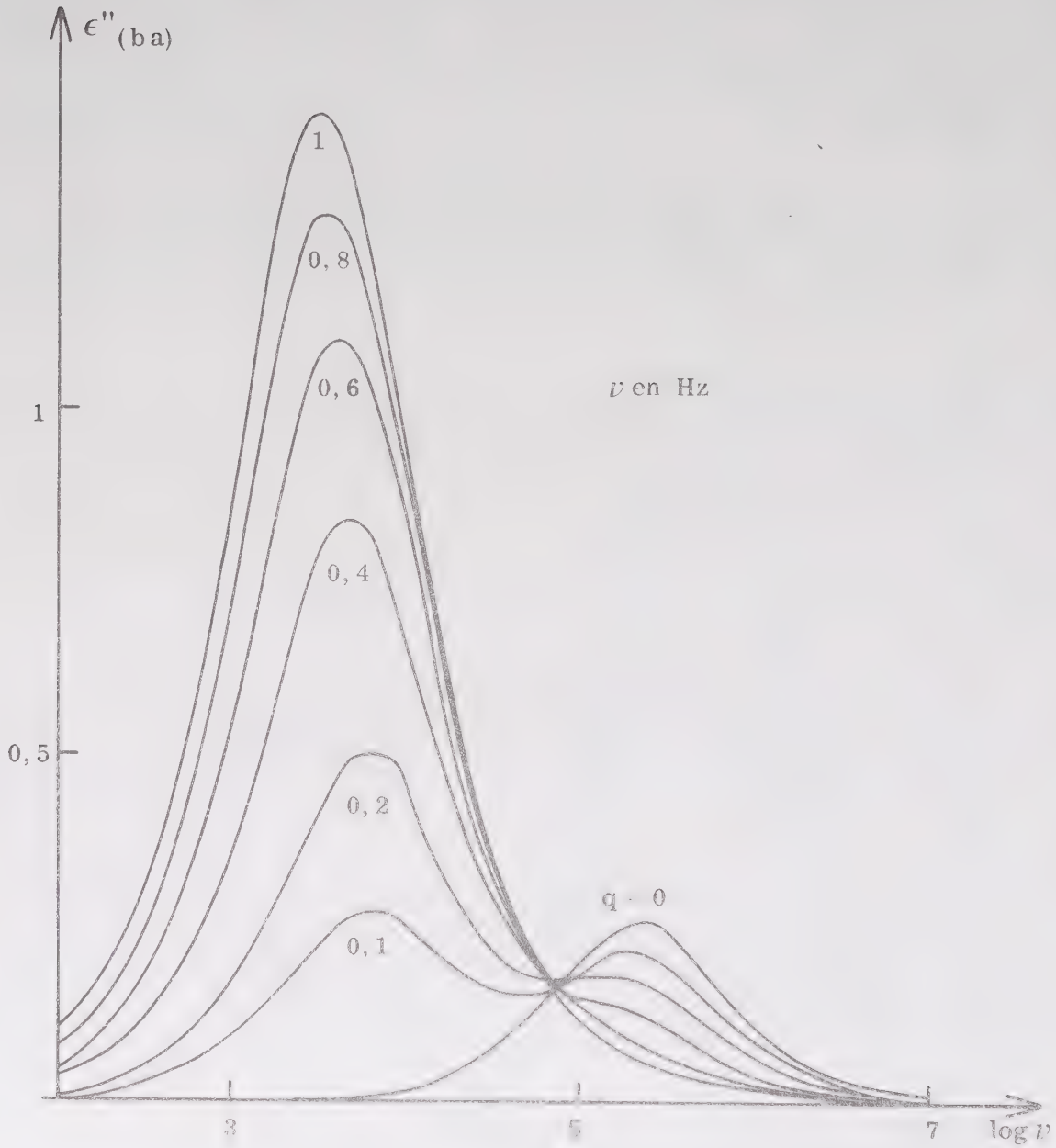


FIGURE 37 Emulsion de fraction massique P = 0, 28

Quelle que soit la méthode de calcul adoptée les relaxations limites sont identiques :

$$\varepsilon^*_{(a\,b)}(\nu,0) = \varepsilon^*_{(b\,a)}(\nu,0) = H\left[\varepsilon^*_{1a}(\nu), \frac{P\,d_2}{P\,d_2 + (1-P)\,d_{1a}}\right]_{\varepsilon_2} \quad \text{(Relaxation initiale)}$$

$$\varepsilon^*_{(a\,b)}(\nu,1) = \varepsilon^*_{(b\,a)}(\nu,1) = H\left[\varepsilon^*_{1b}(\nu), \frac{P\,d_2}{P\,d_2 + (1-P)\,d_{1b}}\right]_{\varepsilon_2} \quad \text{(Relaxation finale)}$$

La relaxation initiale présente naturellement les mêmes caractéristiques que la relaxation prévue pour les émulsions d'eau par la formule de T. HANAI ; la relaxation finale est identique à celle prévue théoriquement pour les émulsions de glace. Nous avons vu au Chapitre I que dans ces deux cas, la permittivité complexe de l'échantillon est de la forme :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_d}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad ,$$

les permittivités ε'_s et ε'_d devant vérifier les lois limites fournies par la formule de T. HANAI à savoir :

$$\varepsilon'_s = \frac{\varepsilon'_2}{(1-\phi)^3} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\varepsilon'_{1as} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1as} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

pour la relaxation initiale

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1bs} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1bs} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\varepsilon'_{1bd} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1bd} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

pour la relaxation finale

La comparaison des permittivités $\varepsilon^*_{(a\,b)}$ et $\varepsilon^*_{(b\,a)}$ en dehors des diagrammes limites est représentée sur les Figures 38 et 39. On y constate que si les valeurs des deux permittivités ne coïncident généralement pas, les écarts ne sont pas trop importants, l'emploi de la formule (6') provoquant essentiellement de faibles augmentations de la fréquence ν_c et de l'amplitude de l'absorption principale (Tableau 17) .

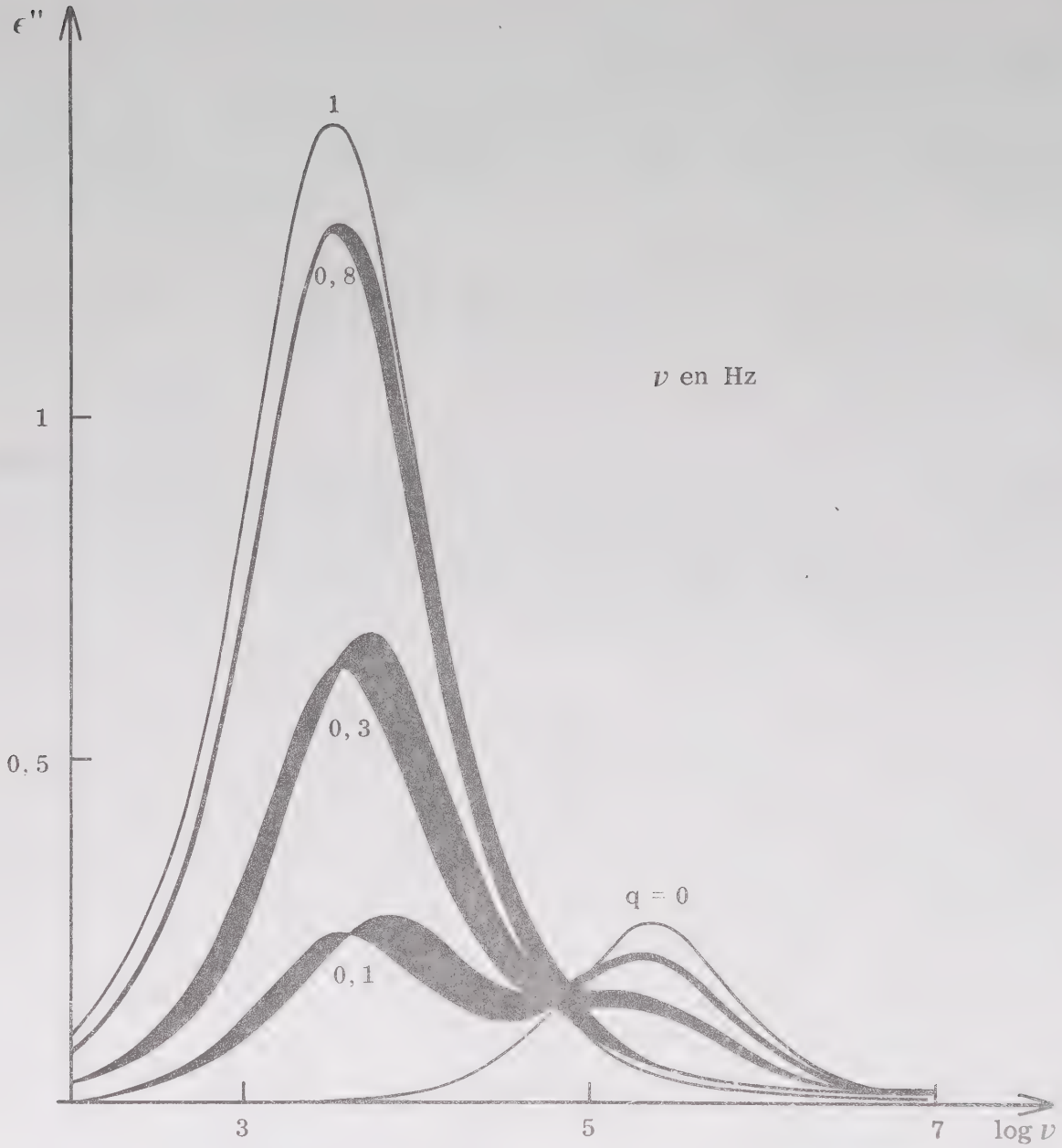


FIGURE 38 Emulsion de fraction massique P = 0, 28

TABLEAU 17

q	$\varepsilon''_{max.(a\,b)}$	$\varepsilon''_{max.(b\,a)}$	$\nu_{c(a\,b)}$ KHz	$\nu_{c(b\,a)}$ KHz
0, 1	0, 25	0, 27	4	6, 30
0, 2	0, 46	0, 50	3, 90	5, 75
0, 3	0, 64	0, 69	3, 85	5, 40
0, 4	0, 80	0, 84	3, 80	5
0, 5	0, 94	0, 98	3, 70	4, 60
0, 6	1, 06	1, 10	3, 70	4, 30
0, 7	1, 18	1, 20	3, 50	4
0, 8	1, 28	1, 30	3, 50	3, 70
0, 9	1, 35	1, 36	3, 30	3, 40
1	1, 43	1, 43	3, 20	3, 20

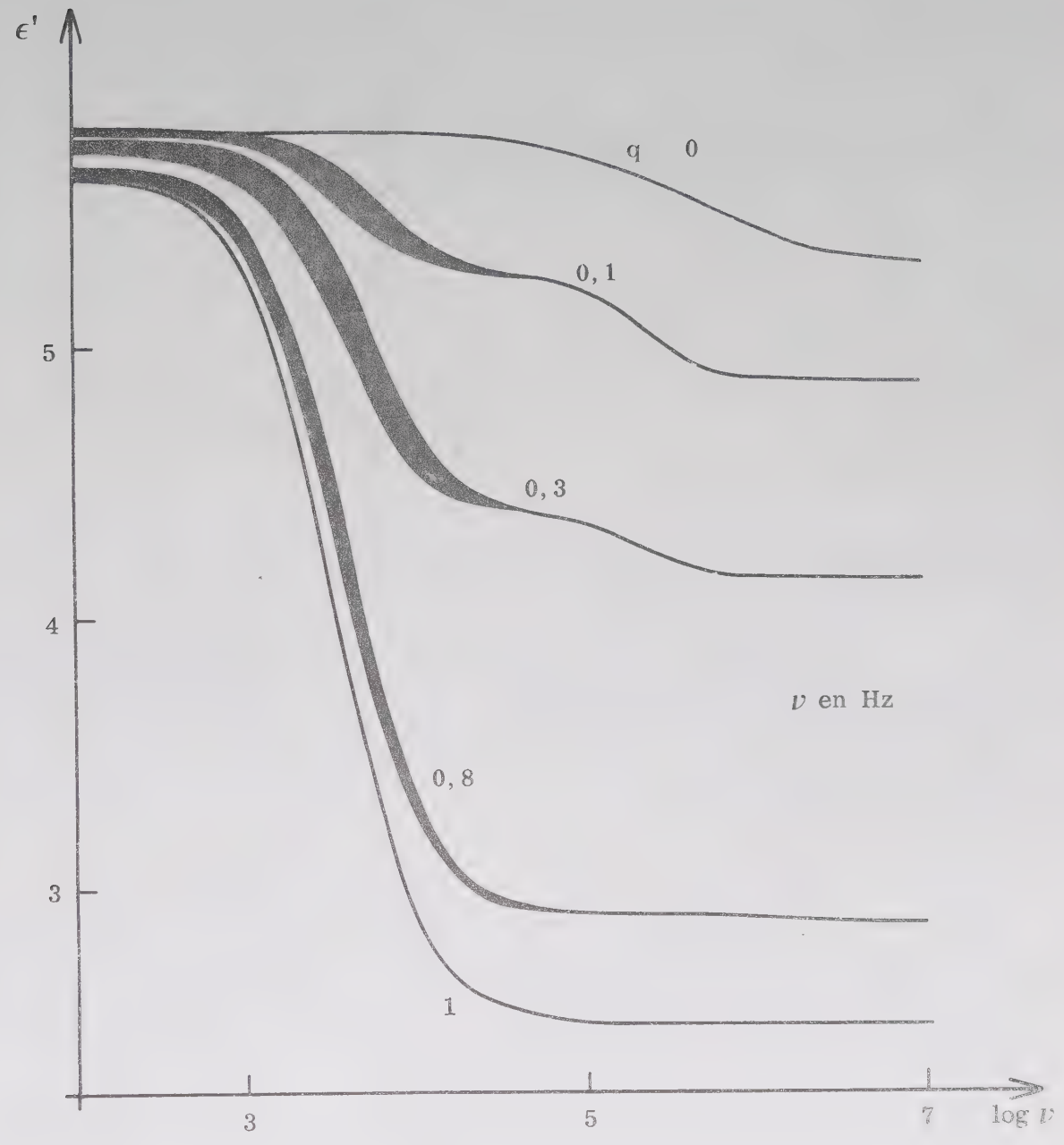


FIGURE 39 Emulsion de fraction massique P = 0, 28

Il est important de remarquer que lorsque l'échantillon n'absorbe pas, les permittitivités limites $\varepsilon'_{s\,(a\,b)}$ et $\varepsilon'_{s\,(b\,a)}$, ou $\varepsilon'_{d\,(a\,b)}$ et $\varepsilon'_{d\,(b\,a)}$ coïncident à moins de 2 % près (Tableau 18). On peut donc parler dans ce cas de "quasi-commutativité" de la transformation.

Le Tableau 18 montre en outre que la congélation des globules d'eau s'accompagne d'une faible diminution de ε'_s et d'une décroissance plus marquée de ε'_d.

TABLEAU 18

q	$\varepsilon'_{s(ab)}$	$\varepsilon'_{s(ba)}$	$\varepsilon'_{d(ab)}$	$\varepsilon'_{d(ba)}$
0	5, 82	5, 82	5, 29	5, 29
0, 1	5, 78	5, 81	4, 88	4, 87
0, 2	5, 74	5, 80	4, 50	4, 49
0, 3	5, 72	5, 78	4, 15	4, 15
0, 4	5, 69	5, 77	3, 84	3, 84
0, 5	5, 67	5, 75	3, 55	3, 56
0, 6	5, 65	5, 74	3, 30	3, 31
0, 7	5, 64	5, 70	3, 08	3, 08
0, 8	5, 62	5, 67	2, 86	2, 87
0, 9	5, 61	5, 64	2, 67	2, 68
1	5, 61	5, 61	2, 50	2, 50

3.3 - CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE.

Nous avons vu au Chapitre II que les relaxations limites observées expérimentalement présentent les caractéristiques d'une absorption dipolaire Debye à temps de relaxations distribués suivant une répartition de COLE-COLE. Pour savoir si ces relaxations sont effectivement celles prévues par la théorie, il convient de vérifier si les permittivités ε'_s et ε'_d suivent les lois limites prévues par l'analyse théorique, à savoir (cf. paragraphe précédent) :

$$\varepsilon'_s = \frac{\varepsilon'_2}{(1-\phi)^3} \qquad \left(\frac{\varepsilon'_{1as} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1as} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

pour la relaxation initiale

$$\left(\frac{\varepsilon'_{1bs} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1bs} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3} \qquad \left(\frac{\varepsilon'_{1bd} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1bd} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

pour la relaxation finale

Les valeurs théoriques de ε'_s et de ε'_d rassemblées dans les Tableaux 19 ont été calculées à -26°C pour plusieurs valeurs arbitraires de ϕ, en tenant compte des faibles variations de ε_2 ($2,3 \leqslant \varepsilon_2 \leqslant 2,6$) et en prenant conformément aux hypothèses formulées précédemment

$\varepsilon'_{1as} = 99,22$ $\varepsilon'_{1bs} = 99,22$ $\varepsilon'_{1bd} = 1$

Les valeurs expérimentales de ϕ fournies dans ces mêmes tableaux sont calculées en posant la densité de l'émulsionnant, mesurée à -26°C par la méthode du picnomètre, égale à 0,92. On remarquera que, par suite des différences des densités de l'eau surfondue et de la glace ($d_{1a} = 1$, $d_{1b} = 0,92$), la fraction volumique d'une dispersion de glace donnée est légèrement supérieure à celle de l'émulsion d'eau surfondue qui lui a donné naissance.

TABLEAUX 19

VALEURS THEORIQUES

relaxation initiale

ϕ	ε'_s	ε'_d
0	2,60	2,30
0,05	3,03	2,65
0,10	3,57	3,08
0,15	4,23	3,60
0,20	5,08	4,23
0,25	6,16	5
0,30	7,58	5,97
0,35	9,47	7,17
0,40	12,04	8,68
0,45	15,62	10,58

relaxation finale

ϕ	ε'_s	ε'_d
0	2,60	2,30
0,05	3	2,34
0,10	3,47	2,37
0,15	4,05	2,41
0,20	4,75	2,44
0,25	5,61	2,48
0,30	6,66	2,52
0,35	7,97	2,55
0,40	9,60	2,59
0,45	11,64	2,63

VALEURS EXPERIMENTALES

relaxation initiale

ϕ	ε'_s	ε'_d
0	2,60	2,30
0,12	3,80	3,30
0,20	5,20	4,30
0,23	5,70	4,70
0,27	6,80	5,30
0,31	8	6,25
0,32	8,50	6,55
0,36	10,30	7,50
0,40	12,10	8,50

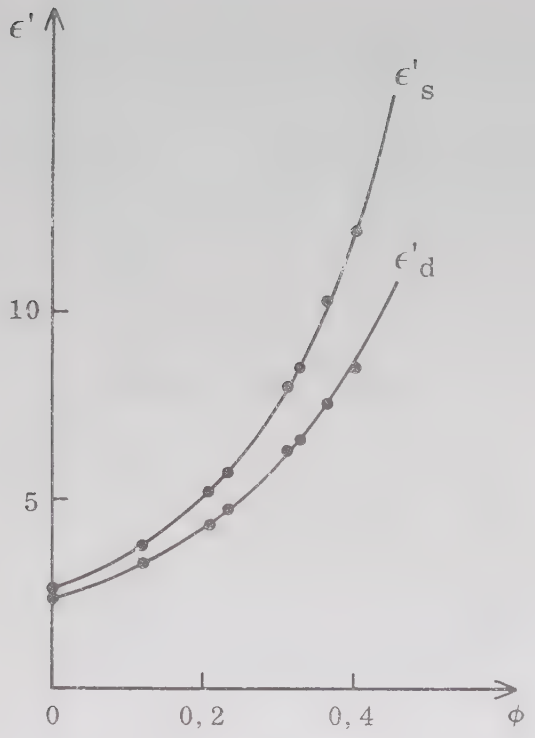
relaxation finale

ϕ	ε'_s	ε'_d
0	2,60	2,30
0,13	4,50	2,35
0,22	5,60	2,45
0,25	6,60	2,45
0,28	6,90	2,50
0,33	8,30	2,55
0,34	9,30	2,55
0,38	10,30	2,60
0,42	12,30	2,60

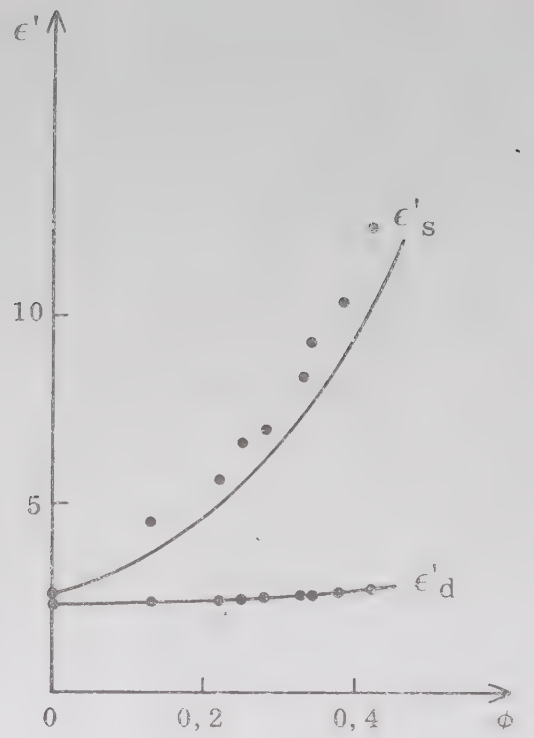
La confrontation entre la théorie et l'expérience est schématisée sur les Figure 40 où sont tracées les variations théoriques de ε'_s et de ε'_d en fonction de ϕ et rapportés les points expérimentaux. L'examen de ces Figures montre que les valeurs expérimentales de ε'_s et de ε'_d correspondant à la relaxation initiale sont en bon accord avec les prévisions théoriques. Pour ce qui concerne la relaxation finale, si l'accord entre la théorie et l'expérience est encore respecté pour ε'_d, il n'en est plus de même pour ε'_s : les valeurs expérimentales sont systématiquement plus élevées que les valeurs théoriques. Il est vraisemblable que ce désaccord doit être attribué au comportement diélectrique particulier de la glace; en effet, il a été observé expérimentalement [38] [39] que des échantillons de glace polycristalline présentent aussitôt après leur formation une conductivité importante dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à une nouvelle analyse numérique de la relation (6) en affectant un terme de conductivité à la permittivité complexe de la glace, ce qui pour la température considérée revient à poser :

$$\varepsilon^*_{1b} = 3,08 + \frac{99,22 - 3,08}{1 + j\omega . 3,2 . 10^{4}} + \frac{\chi_{1bs}}{j\omega\varepsilon_o}$$



Relaxation initiale



Relaxation finale

FIGURES 40

Lorsque la conductivité χ_{1bs} est suffisamment élevée pour qu'il y ait recouvrement des deux domaines d'absorption (conductivité et absorption dipolaire) le calcul prévoit que la dispersion de glace doit être le siège d'une relaxation de type dipolaire Debye à temps de relaxations distribués suivant une répartition de COLE-COLE [11] . Les permittivités limites ε'_s et ε'_d sont alors fournies par les relations :

$$(Ia) \qquad \varepsilon'_s = \frac{\varepsilon'_2}{(1-\phi)^3} \qquad\qquad (Ib) \qquad \left(\frac{\varepsilon'_{1bd} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1bd} - \varepsilon'_d}\right)^3 \frac{\varepsilon'_d}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$$

Cette relaxation diffère de l'absorption relative à une dispersion de glace ne présentant pas de conductivité par les valeurs de ν_c et ε'_s (lorsque $\chi_{1bs} = 0$, on se souvient notamment que ε'_s est fournie par la relation $\left(\frac{\varepsilon'_{1bs} - \varepsilon'_2}{\varepsilon'_{1bs} - \varepsilon'_s}\right)^3 \frac{\varepsilon'_s}{\varepsilon'_2} = \frac{1}{(1-\phi)^3}$) Pour vérifier si ces nouvelles valeurs de ε'_s rendent compte des observations expérimentales, nous avons rassemblé dans le Tableau 20 et tracé sur la Figure 41 les variations théoriques de ε'_s en fonction de ϕ calculées à partir de la relation (Ia) . On voit que ces variations sont correctement encadrées par les mesures expérimentales rapportées sur la même Figure, ce qui justifierait l'hypothèse selon laquelle la glace dispersée est le siège

d'une absorption par conduction dans le domaine des plus basses fréquences. D'autre part, lorsque l'on considère les résultats de l'analyse numérique effectuée pour des valeurs de χ_{1bs} élevées (Figure 42), on remarque que, conformément aux observations expérimentales, l'échantillon ne présente qu'une seule absorption pour les faibles valeurs de q, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on suppose que la glace présente seulement une absorption dipolaire Debye (Figures 36 et 37). De plus, ε'_s est une fonction croissante de q (Tableau 21) ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux rapportés au Chapitre II.

TABLEAU 20

ϕ	ε'_s
0	2, 60
0, 05	3, 03
0, 10	3, 57
0, 15	4, 23
0, 20	5, 08
0, 25	6, 16
0, 30	7, 58
0, 35	9, 47
0, 40	12, 04
0, 45	15, 62

FIGURE 41

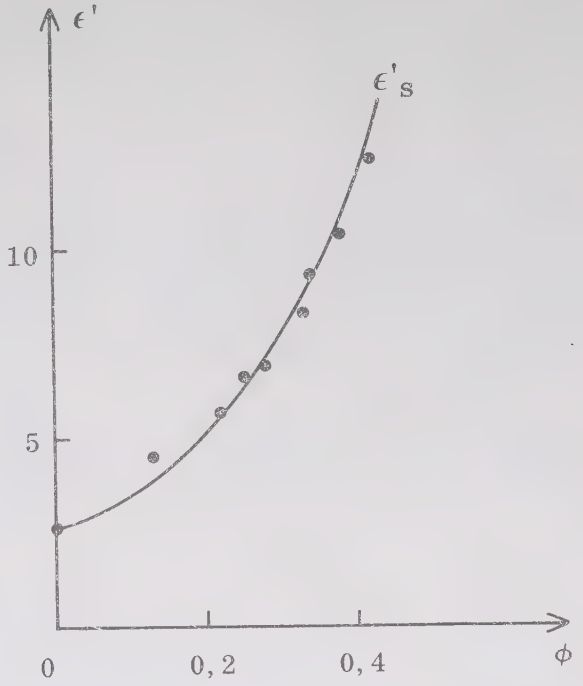


TABLEAU 21

q	0	0, 1	0, 2	0, 3	0, 4	0, 5	0, 6	0, 7	0, 8	0, 9	1
ε'_s	5, 82	5, 86	5, 90	5, 94	5, 98	6, 02	6, 06	6, 10	6, 14	6, 18	6, 23

L'interprétation des résultats relatifs aux émulsions de solutions aqueuses se fait aisément si l'on se rappelle que le temps de relaxation macroscopique d'une émulsion d'eau est une fonction décroissante de la conductivité χ_{1s} de la phase dispersée (Chapitre I). Il en résulte que la fréquence ν_c de l'échantillon augmente avec χ_{1s} et si l'on admet, comme il est logique de le faire, que l'introduction dans l'eau d'une faible quantité d'impuretés entraîne une augmentation de χ_{1s} (en laissant en particulier la permittivité ε'_{1s} inchangée), la fréquence ν_c de l'émulsion de solution aqueuse surfondue doit être supérieure à celle de l'émulsion d'eau surfondue correspondante, les permittivités limites de la relaxation

restant inchangées. C'est ce qui est effectivement observé pour les émulsions de solutions aqueuses de formalité 0, 001 (Chapitre II).

Pour les formalités 0, 01 et 0, 1 , on peut supposer que l'augmentation de la conductivité est assez importante pour que la majeure partie de l'absorption de l'émulsion de solution aqueuse surfondue soit située au-dessus de 1 MHz et devienne de ce fait inaccessible à l'expérience.

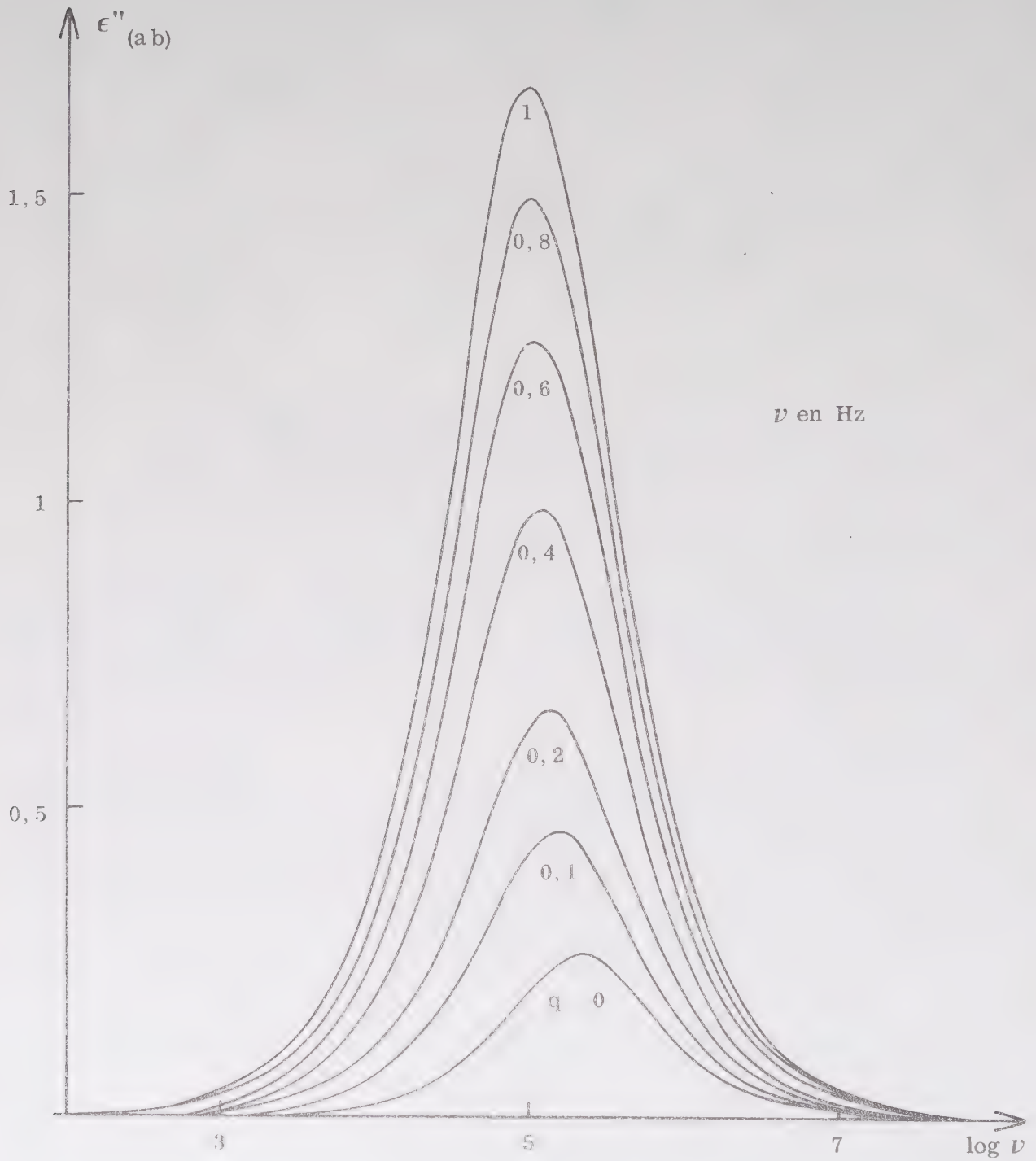


FIGURE 42 Analyse numérique de la relation (6) effectuée en prenant $\chi_{1bs} = 10^{-4}\ (\Omega.m)^{-1}$ à -27°C ($\chi_{1bs} = 0,07\ \chi_{1as}$) ; Emulsion de fraction massique P = 0, 28

Le comportement des émulsions de solutions aqueuses peut être simulé numériquement à l'aide de la relation (6) en donnant à la solution aqueuse une conductivité supérieure à celle que nous avons prise pour l'eau jusqu'ici : $1,4 . 10^{-2}$ $(\Omega . m)^{-1}$ au lieu de $1,4 . 10^{-3}$ $(\Omega . m)^{-1}$ par exemple. Si on laisse tous les autres paramètres inchangés, cela revient à poser :

$$\varepsilon^*_{1a} = 99,22 + \frac{1,4 . 10^{-2}}{j \omega \varepsilon_o}$$

$$\varepsilon^*_{1b} = 3,08 + \frac{99,22 - 3,08}{1 + j \omega 3,2 . 10^{-4}} + \frac{10^{-4}}{j \omega \varepsilon_o}$$

Conformément aux résultats expérimentaux relatifs aux émulsions de solutions aqueuses de formalité 0,01 , le calcul montre que la fréquence ν_c de l'échantillon de solution surfondue est supérieure à 1 MHz , la variation de q dans l'intervalle $]0,1]$ provoquant l'apparition d'une absorption dont la fréquence ν_c est inférieure à 1 MHz (Figure 43) .

Le comportement des émulsions de solutions aqueuses de formalité 0,001 (ou 0,1) serait obtenu en donnant à la conductivité de la solution une valeur inférieure (ou supérieure) à $1,4 . 10^{-2}$ $(\Omega . m)^{-1}$.

En résumé, il ressort de l'analyse que nous venons d'effectuer que le modèle de la double dispersion sphérique rend compte globalement des phénomènes expérimentaux à condition de prendre une valeur suffisamment élevée pour χ_{1bs} et des valeurs plausibles de χ_{1as} et τ_{1b} .

L'accord entre les répartitions en fréquences théoriques et expérimentales impliquerait un ajustement des valeurs de χ_{1as} , χ_{1bs} et τ_{1b} . Ce travail n'a pas été entrepris car il ne présentait pas grand intérêt ici .

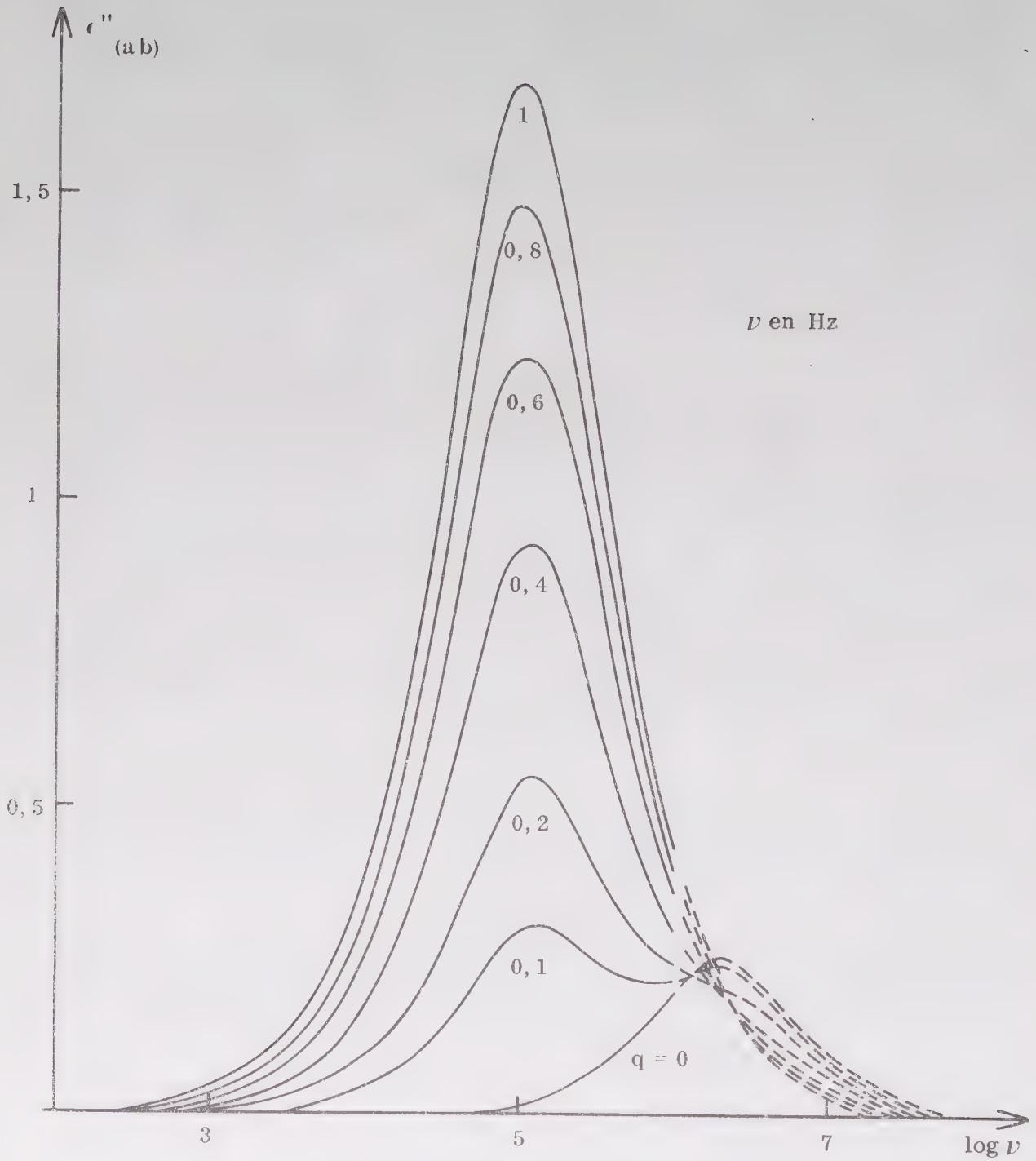


FIGURE 43 Emulsion de fraction massique P - 0, 28

4) CALCUL DE LA QUANTITE D'EAU CONGELEE AU SEIN D'UN ECHANTILLON

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'une double application de la formule de T. HANAI est "quasi-commutative" lorsque l'échantillon n'absorbe pas, c'est-à-dire que pour une valeur de q donnée, les formules (6) et (6') fournissent des permittivités limites identiques.

Pour rendre compte des limites de variation de ε'_s, nous avons été conduits à admettre que la glace dispersée est le siège d'une absorption par conduction dans le domaine des plus basses fréquences. Cette hypothèse, bien que très plausible, ne peut être vérifiée par une mesure directe. Par contre, les limites de variation observées pour ε'_d s'accordent bien avec celles prévues par la théorie, à condition seulement de prendre pour l'eau et la glace les permittivités couramment admises dans la littérature. Aussi, pour nous affranchir de toute hypothèse sujette à caution, il nous a paru préférable de calculer la quantité d'eau congelée au sein de l'émulsion à partir des valeurs de ε'_d plutôt qu'à partir de celles de ε'_s.

Pour une émulsion de fraction massique P donnée, l'expérience fournit ε'_d en fonction de t et le calcul donne ε'_d en fonction de q au moyen des relations :

$$\varepsilon'_d(q) = H\left[\varepsilon'_{1bd},\ H\left[\varepsilon'_{1as},\ \varphi(P,q)\right]_{\varepsilon_2},\ \phi(P,q)\right] = H\left[\varepsilon'_{1as},\ H\left[\varepsilon'_{1bd},\ \varphi'(P,q)\right]_{\varepsilon_2},\ \phi'(P,q)\right]$$

Ainsi, à chaque valeur de ε'_d correspondent une valeur de q et une valeur de t, ce qui permet de remonter à la variation en fonction du temps du pourcentage massique q d'eau congelée au sein de l'émulsion à partir de mesures purement diélectriques.

La détermination de q par des mesures diélectriques n'est pas la seule méthode utilisée au laboratoire. F. BROTO et D. CLAUSSE [40] évaluent par exemple q au moyen d'une méthode enthalpimétrique en mesurant indifféremment la quantité de chaleur absorbée à 0°C par la fusion des gouttelettes d'eau congelées au sein de l'émulsion ou la quantité de chaleur dégagée vers -40°C par la congélation des gouttelettes surfondues de l'échantillon.

En expérimentant sur un assez grand nombre d'émulsions identiques maintenues à température fixe, on a pu vérifier la concordance des méthodes diélectrique et enthalpimétrique , ainsi que le montrent par exemple le Tableau 22 et la Figure 44 .

TABLEAU 22

●		○	
t_h	q	t_h	q
1	0	2	0
3	0	21, 5	0, 13
8	0, 01	26, 5	0, 17
23, 5	0, 11	32, 5	0, 27
28	0, 19	45	0, 74
45	0, 72	52	0, 85
52	0, 87	70	1
76	1		

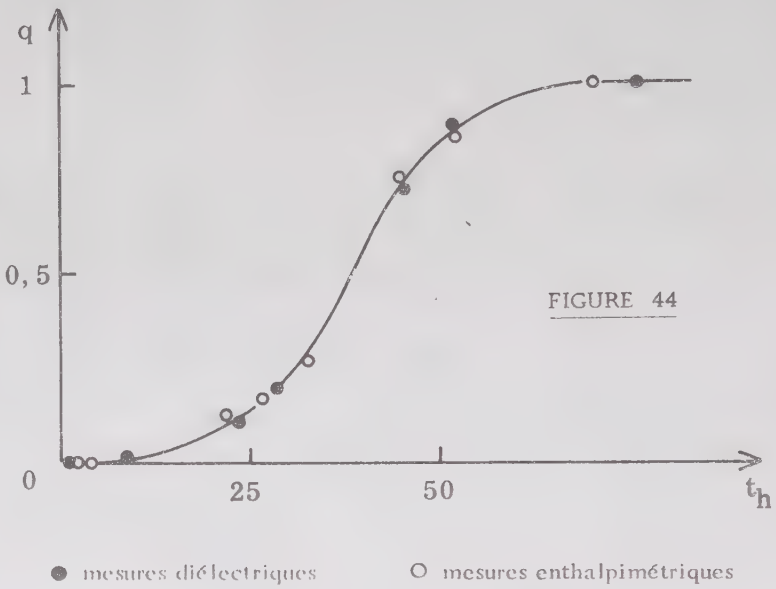


FIGURE 44

Variation du pourcentage massique d'eau congelée au sein d'une émulsion de fraction massique P 0, 34 dans un mélange de 25% de lanoline et de 75% d'huile de vaseline ; température : -26°C

Le calcul de q en fonction de t a été effectué, pour chacune des expériences rapportées au Chapitre II , en prenant la densité de l'eau surfondue égale à 1 et celle de la glace égale à 0, 92 . Le Tableau 23 indique les valeurs de ε_2 , de ε'_{1as} et de ε'_{1bd} qui ont été adoptées. (Les valeurs de ε_2 ont été mesurées, celles de ε'_{1as} ont été obtenues en appliquant une relation que R. H. COLE a pu vérifier jusqu'à -10°C [36] et enfin, la valeur de ε'_{1bd} est empruntée à R. P. AUTY et R. H. COLE [37] . Ce calcul permet de connaître la dépendance du processus de congélation vis-à-vis des divers paramètres étudiés au Chapitre II . Les résultats sont rapportés dans l'ordre suivant :

4. 1 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES EMULSIONS

4. 2 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CONSERVATION

4. 3 - INFLUENCE DES IMPURETES INTRODUITES DANS L'EAU :

4. 3. 1 . Chlorures alcalins

4. 3. 2 . Acides organiques de la série aliphatique

4. 3. 3 . Substances présentant des analogies de structure avec la glace .

TABLEAU 23

θ °C		- 20°C	- 26°C	- 27°C	- 31°C
ρ = 0, 12	ε_2		2, 40		
ρ = 0, 15			2, 35		
ρ = 0, 22			2, 30		
ρ = 0, 25		2, 30	2, 30	2, 30	2, 30
ε'_{1as}		96, 2	99	99, 2	101
ε'_{1bd}		3, 08	3, 08		

4.1 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES EMULSIONS.

Nous rassemblons dans les Tableaux 24 et nous schématisons sur la Figure 45 les variations en fonction du temps du pourcentage massique q d'eau congelée au sein d'émulsions différant par leur paramètre μ . Ces résultats sont obtenus à partir des variations expérimentales de ε'_d fournies au paragraphe 4.1 du Chapitre II.

TABLEAUX 24

θ - 27°C					
μ = 4, 1		μ = 3, 3		μ = 2, 2	
t_h	q	t_h	q	t_h	q
0	0	0	0	0	0
1, 5	0	2	0	1, 5	0
5	0, 06	6	0, 01	4	0
7	0, 13	7, 5	0, 02	7	0, 01
8, 5	0, 23	12	0, 17	20	0, 11
12, 5	0, 62	17, 5	0, 55	23, 5	0, 17
20	1	21, 5	0, 84	28	0, 32
26	1	25, 5	0, 97	47	0, 90
				57	1

θ - 26°C					
μ = 2, 1		μ = 1, 3		μ = 0, 6	
t_h	q	t_h	q	t_h	q
1	0	1, 5	0	2	0
3	0	3, 5	0	4	0
8	0, 01	9	0, 01	8	0
23, 5	0, 11	23	0, 11	23	0, 05
28	0, 19	28	0, 18	29	0, 10
45	0, 72	45	0, 55	45	0, 32
52	0, 87	51	0, 73	52	0, 43
76	1	76	0, 98	76	0, 75
144	1	144	1	145	1

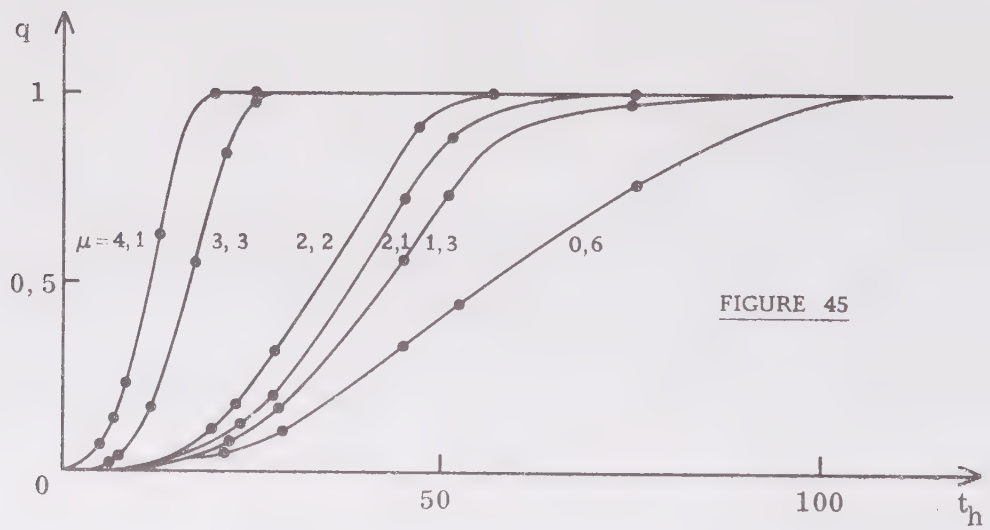


FIGURE 45

L'examen de la Figure 45 montre que le processus de congélation est d'autant plus rapide que le paramètre μ est plus élevé, ce qui revient à dire que l'enrichissement en lanoline du milieu entourant les gouttelettes dispersées entraîne un ralentissement du phénomène.

4.2 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CONSERVATION.

La détermination de la variation de q en fonction de t pour des émulsions identiques maintenues à des températures différentes (cf. résultats expérimentaux, Chapitre II , paragraphe 4.2) montre que la congélation au sein des échantillons est d'autant plus rapide que la température est plus basse (Tableau 25 , Figure 46) .

TABLEAU 25

μ 1,9					
θ -31°C		θ -27°C		θ -20°C	
t_h	q	t_h	q	t_h	q
1	0	2	0	1	0
3, 5	0, 01	16	0	20	0
20	0, 44	20	0, 01	50	0
21, 5	0, 52	40	0, 05	91	0, 02
25	0, 68	48	0, 07	115	0, 04
27	0, 76	83	0, 30	192	0, 11
45	1	170	0, 95	216	0, 16
68	1	211	1	241	0, 22
				259	0, 27
				289	0, 37
				361	0, 60
				384	0, 69
				427	0, 79
				451	0, 86
				528	0, 96
				595	1

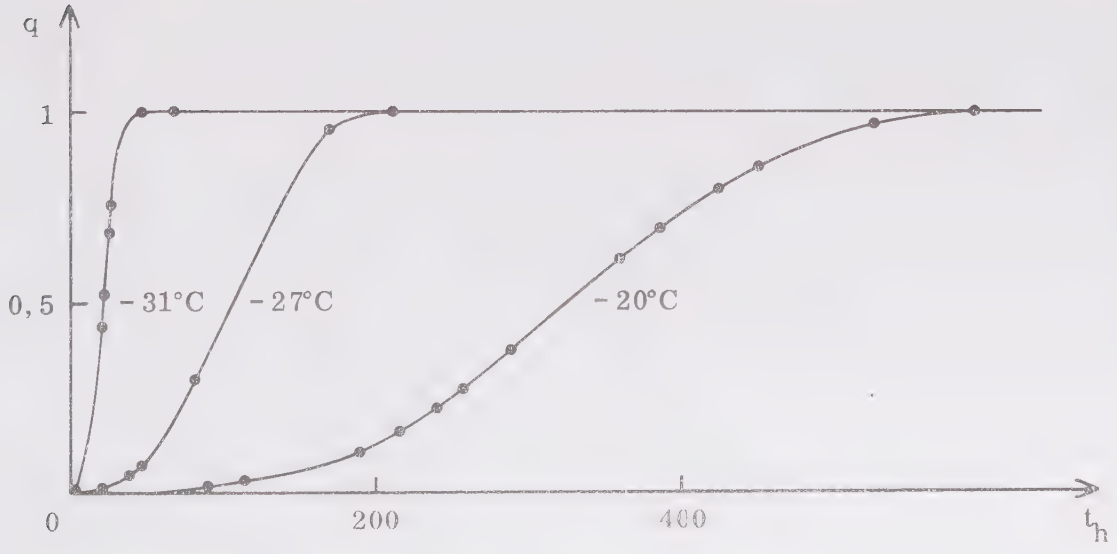


FIGURE 46

4.3 - INFLUENCE DES IMPURETES INTRODUITES DANS L'EAU.

Les résultats que nous rapportons ci-dessous sont obtenus à partir des variations expérimentales de ε'_d fournies dans les paragraphes 4.3.1, 4.3.2 et 4.3.3 du Chapitre II .

4.3.1 - INFLUENCE DES CHLORURES ALCALINS.

Nous rassemblons dans le Tableau 26 et nous schématisons sur la Figure 47 les variations en fonction du temps de la fraction q d'eau ou de solution aqueuse congelée au sein de l'émulsion.

TABLEAU 26

H_2O		Li Cl		Na Cl		K Cl		Rb Cl		Cs Cl	
t_h	q	t_h	q	t_h	q	t_h	q	t_h	q	t_h	q
3,5	0	3	0	3	0	3	0	4	0	4	0
5	0	5	0	5	0	6	0	6	0	5	0
24	0,05	23	0,05	24	0,06	24	0,04	24	0,03	24	0,03
27	0,10	30	0,10	29	0,12	29	0,07	29	0,05	29	0,06
47	0,42	47	0,55	47	0,49	48	0,32	48	0,31	48	0,31
53	0,56	52	0,70	53	0,61	54	0,47	54	0,46	53	0,43
69	0,92	69	0,95	69	0,90	70	0,81	70	0,80	69	0,85
77	0,96	95	1	95	1	78	0,97	78	0,95	74	0,90
94	1					96	1	96	1	95	1

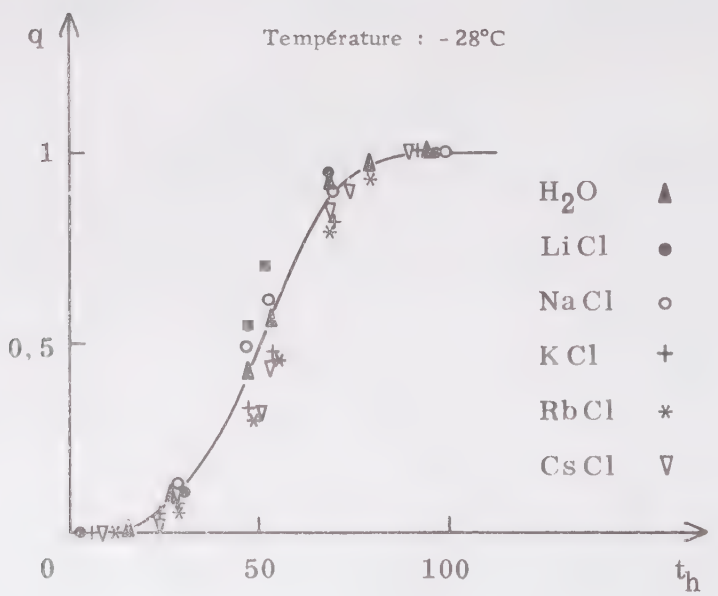


FIGURE 47

Appelons t_S l'instant à partir duquel on peut considérer que la moitié de la solution aqueuse est congelée et t_E l'instant correspondant relatif à l'émulsion d'eau. Le rapport $(t_S - t_E)/t_E$ permet alors une comparaison quantitative des durées des congélations au sein de l'émulsion d'eau et des émulsions de solutions salines : le signe du rapport indiquera que la durée du changement de phase au sein de l'émulsion de solution aqueuse est plus (signe +) ou moins (signe -) longue que celle de la congélation au sein de l'échantillon d'eau , son module renseignera sur la variation relative de la durée du processus.

L'examen du Tableau 27 montre que les variations relatives de la durée du processus sont de l'ordre de 10 % ; elles n'excèdent guère la précision de reproductibilité de nos expériences.

TABLEAU 27

Substance dissoute	Li Cl	Na Cl	K Cl	Pb Cl	Cs Cl
$\frac{t_S - t_E}{t_E}$	- 0, 10	- 0, 06	+ 0, 10	+ 0, 12	+ 0, 12

4 . 3 . 2 - INFLUENCE DES ACIDES ORGANIQUES DE LA SERIE ALIPHATIQUE.

Les variations des permittivités ε'_d des émulsions de solutions aqueuses d'acides organiques nous permettent, pour chaque solution aqueuse prise en particulier, de déterminer les variations en fonction du temps de la proportion massique q de solution aqueuse congelée au sein de l'échantillon (Tableau 28) . Ces variations sont comparées à celles de la fraction d'eau congelée au sein d'une émulsion de mêmes caractéristiques (Figure 48 , Tableau 29) .

TABLEAU 28

H_2O		H - COOH		CH_3 - COOH		$CH_3 - CH_2$ - COOH		$CH_3 - (CH_2)_2$ - COOH	
t_h	q	t_h	q	t_h	q	t_h	q	t_h	q
3	0	4	0	4	0	3	0	4	0
6	0	5	0	7	0	6	0	5	0
20	0	11	0, 02	12	0	11	0	25	0
26	0	26	0, 04	27	0, 01	27	0, 04	30	0
47	0, 05	47	0, 06	48	0, 03	48	0, 12	48	0, 04
70	0, 15	78	0, 14	79	0, 10	71	0, 30	78	0, 16
99	0, 35	100	0, 25	99	0, 19	79	0, 40	100	0, 32
126	0, 63	126	0, 42	148	0, 52	100	0, 66	146	0, 88
147	0, 81	147	0, 60	173	0, 68	126	0, 93	167	1
172	0, 96	172	0, 80	216	0, 95	148	0, 95		
216	1	216	1	236	1	216	1		

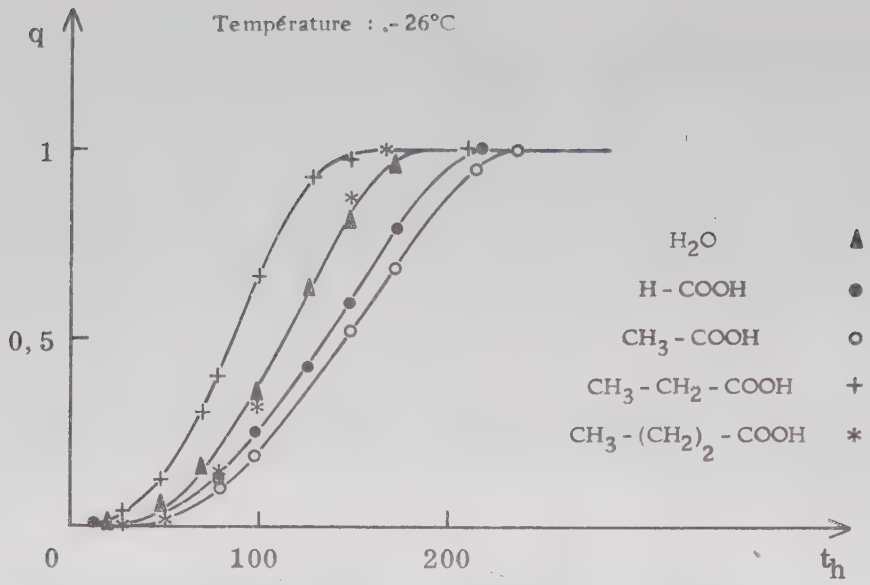


FIGURE 48

TABLEAU 29

Substance dissoute	H - COOH	CH_3 - COOH	CH_3 - CH_2 - COOH	CH_3 - $(CH_2)_2$ - COOH
$\frac{t_S - t_E}{t_E}$	+ 0, 17	+ 0, 30	- 0, 23	- 0, 03

L'examen du Tableau 29 montre que la variation relative de la durée du processus ne semble pas être une fonction monotone de la longueur de la chaîne de l'acide dissous. Cependant la faible formalité (0, 001) des solutions nous autorise à penser que l'acide doit être dissocié :

$$R - COOH \rightleftharpoons R - COO^- + H^+$$

Les acides dissous étant les premiers de la série, on peut dans ces conditions imaginer que le caractère hydrophile de l'ion $R - COO^-$ est susceptible de modifier, dans certains cas, la structure des couches superficielles des gouttes d'eau. Ces couches jouant un rôle important dans le processus de congélation, on peut dès lors s'attendre à une modification de la cinétique de congélation suivant la nature de l'acide dissous. Une formulation quantitative de cette modification exigerait une connaissance plus précise de l'interaction eau-lanoline que celle que nous possédons actuellement.

4. 3. 3 - INFLUENCE DE SUBSTANCES PRESENTANT DES ANALOGIES DE STRUCTURE AVEC LA GLACE.

Les variations en fonction du temps du pourcentage massique q de phase dispersée congelée au sein d'émulsions de solutions salines aqueuses de faibles formalités ($\leq 0,001$) sont rapportées dans le Tableau 30.

TABLEAU 30

H_2O		PbI_2		CdI_2		NH_4F	
t_h	q	t_h	q	t_h	q	t_h	q
1	0	0	0	0, 5	0	0	0
3	0	2, 5	0	2, 5	0	3	0
19	0	11	0, 06	19	0, 01	8	0
25, 5	0	17	0, 12	25	0, 02	23	0, 02
50	0, 07	23, 5	0, 32	48, 5	0, 08	45	0, 10
68	0, 17	32	0, 68	67	0, 16	67	0, 32
73	0, 22	42, 5	1	101	0, 47	96, 5	0, 73
115	0, 62	49	1	148	0, 88	144	1
164	0, 95			178	0, 96	165	1
186	1			206	1		
213	1			248	1		

Lorsque ces variations sont comparées à celles d'une émulsion d'eau de mêmes caractéristiques, on constate (Figure 49 , Tableau 31) que la présence dans l'eau d'une quantité infime de PbI_2 accélère très nettement la cinétique de congélation. Il est permis de penser que l'activité de PbI_2 doit être attribuée en grande partie au faible produit de solubilité de ce sel qui expliquerait la présence de cristaux au sein des gouttes à la température considérée. On constate également une influence de NH_4F mais celle-ci est beaucoup moins marquée.

TABLEAU 31

Substance dissoute	PbI_2	CdI_2	NH_4F
$\frac{t_S - t_I}{t_E}$	0, 73	0	- 0, 23

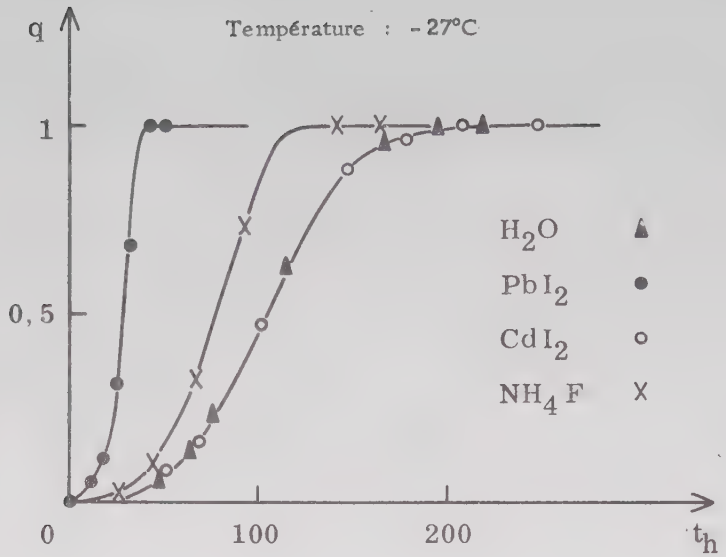


FIGURE 49

Lorsque la formalité de la solution est plus élevée (0, 01 ou 0, 1) il convient de remarquer que le calcul de q n'est possible que lorsque l'évolution est déjà commencée (l'émulsion de solution surfondue n'absorbant pas en ondes kilométriques, il est impossible de calculer q tant que l'on ne peut déterminer ε'_d) ; il en résulte une telle imprécision sur le début de l'évolution que la méthode de calcul de q qui vient d'être présentée ne peut être utilisée qu'avec la plus grande circonspection.

5) REPARTITION DES CONGELATIONS AU COURS DU TEMPS

5.1 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

5.1.1 - DUREE DE VIE MOYENNE A L'ETAT SURFONDU :

La répartition granulométrique des émulsions est assez sélective pour que l'on puisse considérer en première approximation, que le pourcentage massique q d'eau congelée au sein des échantillons représente le pourcentage de globules congelés. On peut alors définir la durée de vie moyenne des globules à l'état surfondu comme l'intervalle de temps t_o au bout duquel 50 % des gouttelettes sont congelées (Figure 50) .

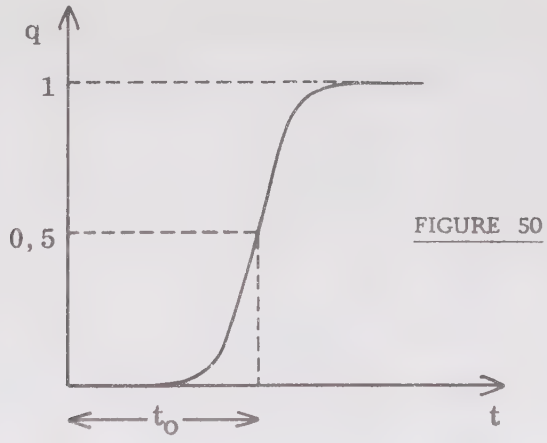


FIGURE 50

5.1.2 - LOI DE REPARTITION DES CONGELATIONS DANS LE TEMPS :

L'allure des courbes intégrales tracées au paragraphe 4 du présent chapitre conduit à examiner si la répartition des congélations dans le temps ne correspondrait pas à la loi normale.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé les anamorphoses de toutes les courbes de répartition en portant en fonction du temps les

valeurs de x tirées de la relation :

$$q(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x(t)} e^{-\frac{u^2}{2}} du \qquad t \geq 0$$

Le calcul montre que dans tous les cas étudiés (donc quelles que soient la structure de l'échantillon, la température de conservation, les impuretés introduites), les anamorphoses des courbes de répartition sont des droites de HENRI d'équation : $x = \frac{t - t_o}{\sigma}$. A titre d'exemple nous rapportons les résultats relatifs aux températures de conservation - 31°C , - 27°C , - 20°C (Tableau 32 et Figure 51) .

La densité des ruptures spontanées de surfusion dans le temps est donc représentée par une expression de la forme :

$$\rho_o(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t - t_o}{\sigma}\right)^2} \qquad t \geq 0$$

On constate ainsi que la durée de vie moyenne t_o des globules à l'état surfondu est également la durée de vie la plus probable ; par ailleurs le paramètre σ (écart-type) caractérise la sélectivité de la distribution des durées de vie .

TABLEAU 32

θ - 31°C			θ - 27°C			θ - 20°C		
t_h	q	x	t_h	q	x	t_h	q	x
1	0		2	0		1	0	
3, 5	0, 01	-2, 3	16	0		20	0	
20	0, 44	-0, 15	20	0, 01	-2, 3	50	0	
21 5	0, 52	0, 05	40	0, 05	-1, 63	91	0, 02	-2, 05
25	0, 68	0, 47	48	0, 07	-1, 48	115	0, 04	-1, 75
27	0, 76	0, 71	83	0, 3	-0, 52	192	0, 11	-1, 22
45	1		170	0, 95	1, 64	216	0, 16	-1
68	1		211	1		241	0, 22	-0, 77
						259	0, 27	-0, 62
						289	0, 37	-0, 33
						361	0, 60	0, 25
						384	0, 69	0, 50
						427	0, 79	0, 80
						451	0, 86	1, 08
						528	0, 96	1, 75
						595	1	

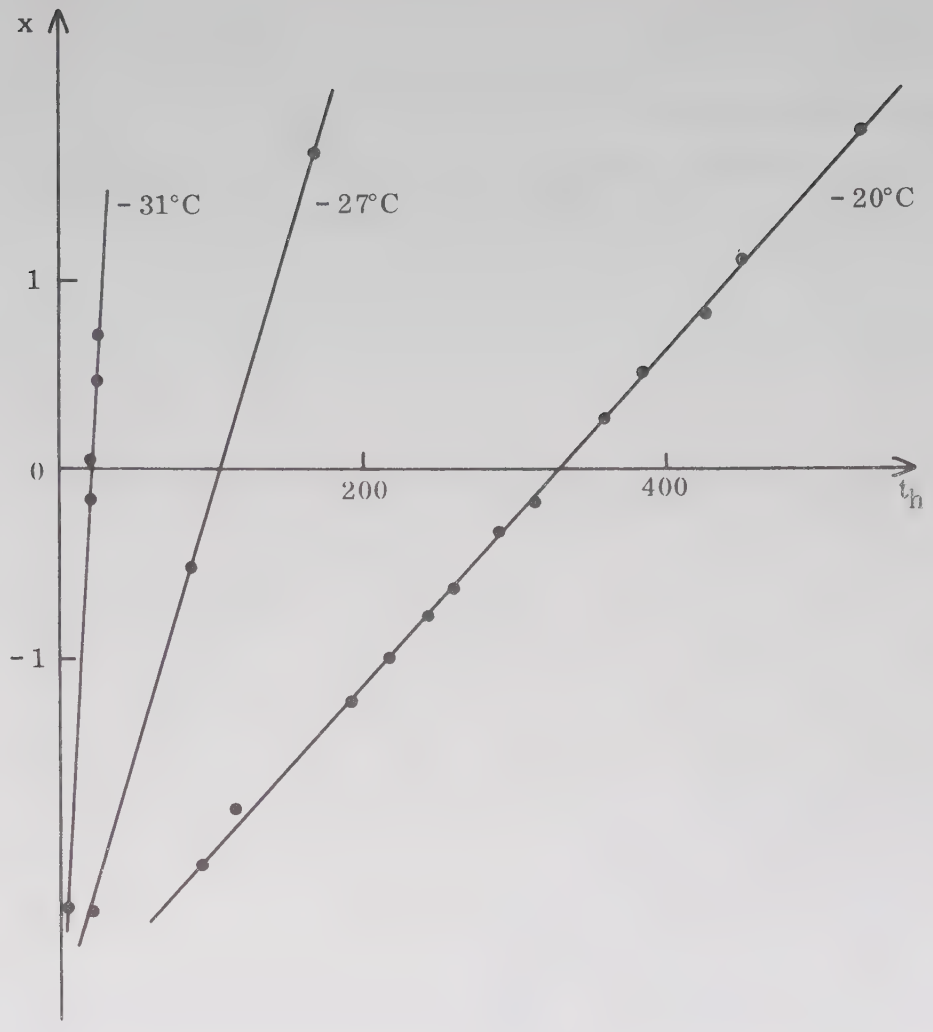


FIGURE 51

5.1.3 - COORDONNEE REDUITE :

La récapitulation de tous les résultats (Tableau 33, Figure 52) montre qu'aux erreurs d'expérience près, t_o est une fonction linéaire de σ :

$$t_o = a\sigma$$

La valeur expérimentale de a est de l'ordre de 2,7.

En introduisant la coordonnée réduite $\zeta = \frac{t}{\sigma}$, les expressions de q et de ρ_o se mettent respectivement sous la forme :

$$q(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\zeta - a} e^{-\frac{u^2}{2}} du \qquad \rho_o(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}(\zeta - a)^2}$$

TABLEAU 33

SUBSTANCE DISSOUTE OU DISPERSEE	θ °C	ρ	P	t_{o_h}	σ_h
H_2O	-26	0, 25	0, 13 0, 25 0, 34	56 42 38	21, 5 15 12, 5
H_2O	-27	0, 22 0, 15 0, 12	0, 33	33, 5 17 11	10, 5 4, 5 4
H_2O	-20 -27 -31	0, 25	0, 32	330 107 20	113 39 8, 5
H_2O Li Cl (formalité 0, 001) Na Cl (formalité 0, 001) K Cl (formalité 0, 001) Rb Cl (formalité 0, 001) Cs Cl (formalité 0, 001)	-28	0, 25	0, 32	55, 5 46 49 55, 5 55, 5 54	17, 5 14 15, 5 17, 5 17 15, 5
H_2O H - COOH (formalité 0, 001) CH_3 - COOH (formalité 0, 001) CH_3 - CH_2 - COOH (formalité 0, 001) CH_3 - $(CH_2)_2$ - COOH (formalité 0, 001)	-26	0, 25	0, 32	112 134 147 87 110	40 59 53 35 33
H_2O PbI_2 (formalité 2.10^{-5}) NH_4F (formalité 0, 001) CdI_2 (formalité 0, 001)	-27	0, 25	0, 32	108 28 80 104	40 10, 5 28 38

Le tracé des variations de q et de ρ_o en fonction de ζ permet d'obtenir les courbes à variable réduite auxquelles se ramènent toutes les courbes expérimentales au moyen du changement de variable $\zeta = \frac{t}{\sigma}$ (Figure 53).

On peut vérifier que lorsque $\zeta = 0$, $q = 0, 003$ et $\rho_o = 0, 01$; ces valeurs communes à toutes les expériences peuvent être attribuées à l'identité des traitements thermiques subis par les émulsions avant le début des expériences (toutes les émulsions sont préparées à température ambiante et leur conditionnement en température est obtenu en deux heures environ).

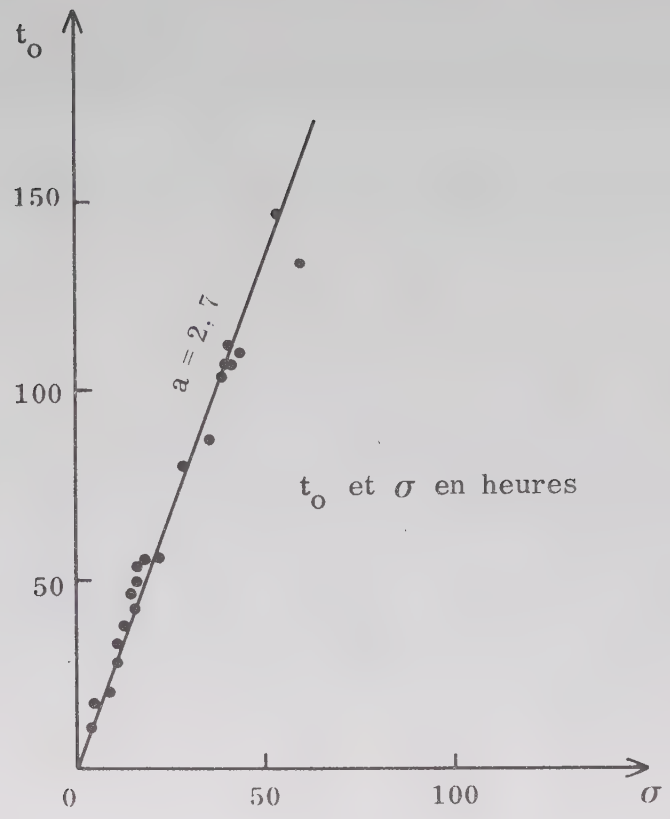


FIGURE 52

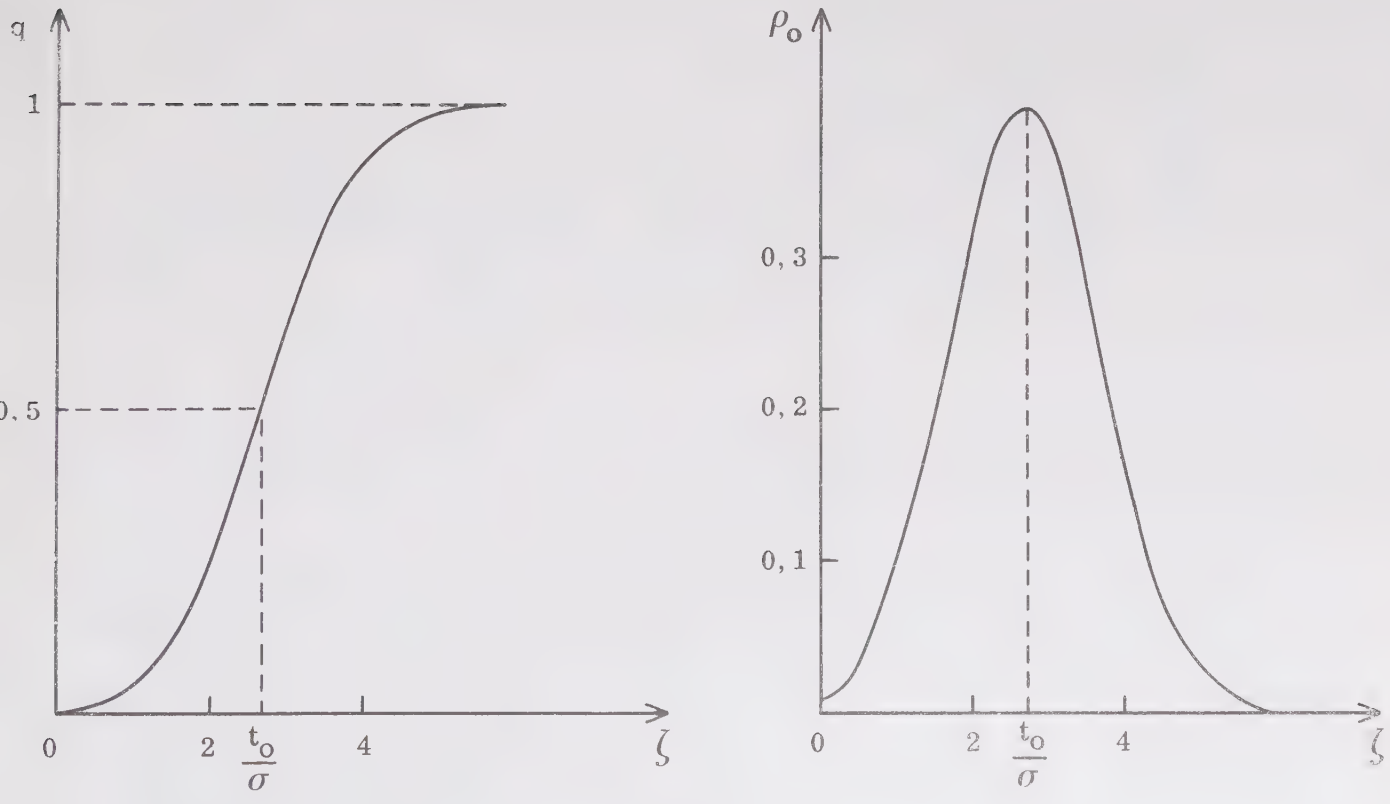


FIGURE 53

5.2 - CONFRONTATION AVEC LA THEORIE CLASSIQUE DE LA NUCLEATION.

L'analyse critique des résultats précédents nous conduit à les confronter à ceux prévus par la théorie classique de la nucléation.

5.2.1 - THEORIE CLASSIQUE DE LA NUCLEATION :

La théorie classique de la nucléation montre que la surfusion cesse lorsque les fluctuations créent un cristal de taille critique appelé germe. Les premiers calculs de la fréquence de germination J_o en régime stationnaire (nombre de germes de taille critique formés par unité de temps et de volume) développés par D. TURNBULL et J.C. FISHER [41] [42] sont une application aux systèmes condensés de ceux que R. BECKER et W. DORING [43] d'une part et M. VOLMER [44] d'autre part avaient développés pour expliquer la nucléation des vapeurs saturées. Ils conduisent à une expression de la forme :

$$J_o \simeq n \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_a}{kT}} e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$$

où :

n = nombre de molécules par unité de volume de liquide

k = constante de Boltzmann

T = température absolue

h = constante de Planck

ΔG_a = énergie de self-diffusion des molécules au sein du liquide

ΔG^* = énergie de formation du germe. Lorsque des particules étrangères sont présentes au sein du liquide surfondu, on sait [45] que l'énergie qui intervient est plus faible et donnée par :

$$\Delta G'^* = \Delta G^* \frac{(2 + \cos\gamma)(1 - \cos\gamma)^2}{4}$$

γ étant l'angle de raccordement du germe avec la particule.

Conformément aux hypothèses classiques, si N/N_o représente le pourcentage de gouttelettes congelées à l'instant t, le nombre dN de congélations se produisant durant un intervalle de temps dt entourant l'instant t, est de la forme :

$$dN = (N_o - N) J_o v \, dt$$

où v représente le volume des gouttelettes.

L'intégration de cette équation différentielle fournit alors la loi de répartition des congélations au cours du temps :

$$N = N_o (1 - e^{-J_o v t}) \quad (7)$$

L'allure de cette loi est représentée sur la Figure 54 .

Il arrive dans certains cas que la fréquence de germination n'atteigne la valeur J_o qu'au bout d'un temps plus ou moins long. Les phénomènes qui viennent d'être décrits sont alors précédés d'une "nucléation transitoire".

La "nucléation transitoire" a été étudiée par de nombreux auteurs [46] [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] . Cette étude est très complexe et bien que les résultats obtenus diffèrent d'un auteur à un autre, la loi de répartition des congélations au cours du temps a l'allure indiquée sur la Figure 55 .

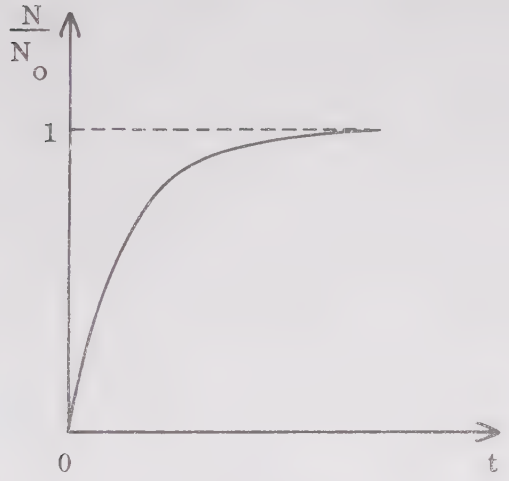


FIGURE 54

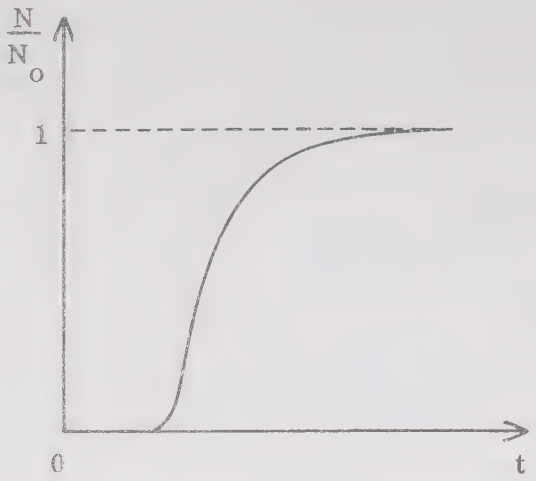
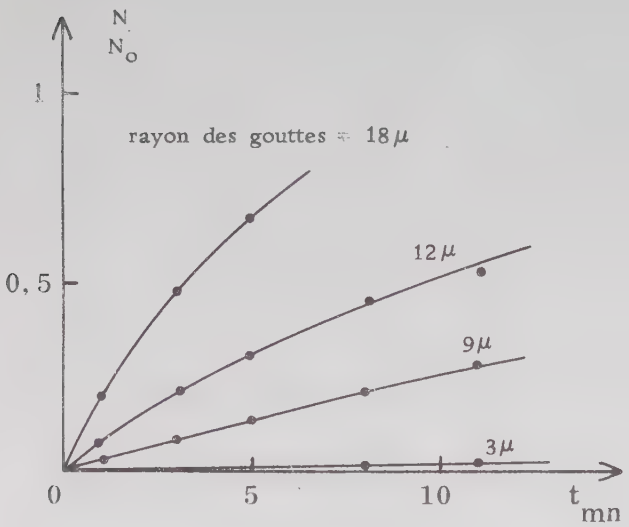


FIGURE 55

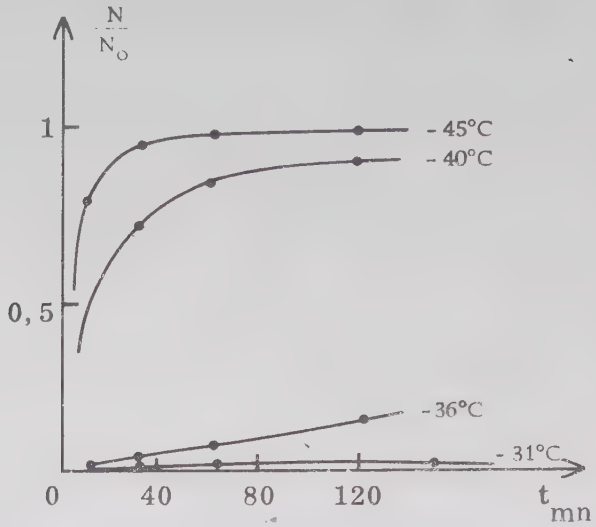
5.2.2 - VERIFICATION EXPERIMENTALE .

Les études expérimentales de la congélation monotherme de l'eau dispersée effectuées par différents auteurs (G. R. WOOD et A. G. WALTON [54] , A. A. RADVEL et G. A. KOZLOV [55] , B. VONNEGUT [56] seraient d'après ces derniers en accord avec la théorie précédente. Cependant, il convient de remarquer que ces auteurs se sont généralement placés à des températures très voisines de la température de congélation spontanée des gouttelettes dispersées, de telle sorte que la durée de la congélation de la totalité des gouttelettes n'excède guère une dizaine de minutes (Figures 56 , 57), durée trop faible comparée à celle nécessaire à l'établissement de l'équilibre de température pour que leurs résultats soient réellement significatifs. Lorsque ce n'est pas le cas, l'expérience est

arrêtée beaucoup trop tôt et n'apporte aucun renseignement utile sur le phénomène (Figure 56) .

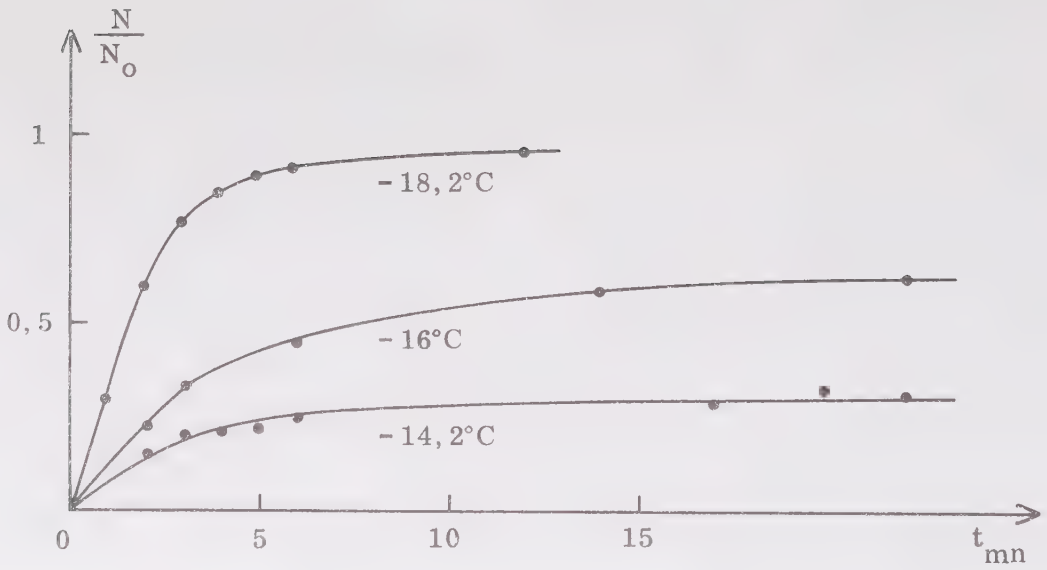


Résultats de G. B. WOOD et A. G. WALTON



Résultats de A. A. RAVDEL et G. A. KOZLOV

FIGURE 56



Résultats de B. VONNEGUT

FIGURE 57

Nos expériences effectuées à des températures relativement éloignées de la température de congélation spontanée des gouttelettes montrent que pour ces températures la loi (7) n'est pas vérifiée (cf. paragraphe 5.1.2). Par ailleurs, l'allure symétrique de nos courbes de répartition ne paraît pas davantage mettre en évidence l'existence d'une "nucléation transitoire".

La loi de répartition que nous avons mise en évidence révèle indiscutablement le caractère aléatoire du processus de congélation. Les phénomènes aléatoires intervenant nécessairement à l'échelon moléculaire, il est permis de penser que le traitement théorique complet du processus de congélation relève plus de la physique quantique que de la physique classique,ce qui exigerait la mise au point d'une nouvelle théorie. Cette nécessité a déjà été ressentie par plusieurs auteurs [57] [58] [59], mais il est vraisemblable qu'aucune solution satisfaisante ne pourra être proposée,tant que l'on n'aura pas résolu entièrement l'étude des corrélations des fluctuations dans le temps qui sont probablement à la base de l'évolution irréversible observée [60] [61].

6) CONCLUSION

L'évolution des propriétés diélectriques des émulsions d'eau, dont l'étude a fait l'objet du chapitre II , peut être attribuée à la congélation non simultanée des globules dispersés. Nous avons été ainsi conduits à proposer un modèle destiné à rendre compte du comportement diélectrique d'une double dispersion sphérique , et à examiner dans quelles conditions ce modèle permet d'aborder l'étude diélectrique de la congélation de globules d'eau dispersés au sein d'émulsions .

La confrontation du modèle avec l'expérience, nous a permis de définir une méthode permettant de déduire la fraction de gouttelettes congelées à chaque instant de la connaissance de la permittivité limite ε'_d de la relaxation présentée par l'émulsion. Une étude de la répartition des congélations dans le temps nous a permis de mettre en évidence le caractère aléatoire du processus de changement d'état et de dégager la notion de durée de vie plus probable d'un globule surfondu . Pour des globules de quelques microns cubes de volume, celle-ci est d'autant plus courte que la température est plus basse ; nulle vers - 40°C , elle peut atteindre plusieurs centaines d'heures à - 20°C . Par ailleurs, elle est d'autant plus élevée que l'environnement des gouttelettes est plus riche en lanoline, mais semble indépendante des impuretés introduites, tant que celles-ci ne présentent pas d'analogie de structure avec la glace .

On montre, en conclusion, que la théorie classique de la nucléation en milieu condensé ne permet pas de rendre compte des observations expérimentales et que l'interprétation du processus de congélation doit tenir compte de la structure du liquide .

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

CONCLUSION GENERALE

L'étude par spectroscopie hertzienne des émulsions d'eau et des dispersions de glace montre que dans le domaine des ondes kilométriques, ces émulsions sont le siège d'une relaxation due respectivement aux propriétés diélectriques de l'eau et de la glace dans cette gamme de fréquences.

Nous avons montré expérimentalement que la relaxation présentée par les émulsions d'eau surfondue évolue irréversiblement vers une relaxation sensiblement analogue à celle des dispersions de glace.

La cinétique d'évolution dépend essentiellement de la structure des échantillons et de la température : elle est d'autant plus lente que l'environnement des gouttelettes dispersées est plus riche en lanoline (agent émulsifiant) et d'autant plus rapide que la température est plus basse (pratiquement instantanée vers -40°C, l'évolution peut durer plusieurs centaines d'heures à -20°C). Les substances introduites dans l'eau n'ont pas d'influence sensible sur la cinétique d'évolution tant qu'elles ne présentent pas d'analogie de structure avec la glace.

L'évolution observée peut être attribuée à la congélation non simultanée des globules dispersés ; l'interprétation de nos résultats expérimentaux nous a donc amenés à proposer un modèle destiné à rendre compte du comportement diélectrique d'une double dispersion sphérique (modèle de la double dispersion sphérique) ; nous avons précisé dans quelles conditions ce modèle permet d'aborder l'étude diélectrique de la congélation des globules d'eau dispersés au sein d'une émulsion.

La confrontation du modèle avec l'expérience, conduit à la mise au point d'une méthode permettant de déduire la fraction de gouttelettes congelées de la connaissance de la permittivité limite ε'_d de la relaxation présentée par l'émulsion.

L'analyse de la répartition des congélations des globules au cours du temps permet de montrer le caractère aléatoire du processus de changement d'état et de dégager la notion de durée de vie plus probable d'un globule

surfondu. La théorie classique de la nucléation en milieu condensé ne semblant pas rendre compte des observations expérimentales, nous avons souligné la nécessité d'une interprétation quantique du processus de congélation.

Ce mémoire fournit un exemple simple de l'étude par spectroscopie hertzienne de la congélation monotherme de l'eau dispersée. L'intérêt des résultats obtenus justifie l'application de cette méthode dans un domaine de fréquences plus étendu, mieux adapté que celui des ondes kilométriques, à l'étude diélectrique des émulsions de solutions aqueuses concentrées ; on pourrait ainsi obtenir des informations sur les processus de congélation ou de cristallisation des solutions salines aqueuses.

Par ailleurs, le modèle de la double dispersion sphérique, aisément généralisable au cas de systèmes hautement polydispersés, est applicable à de nombreuses structures complexes ; on peut ainsi envisager, par exemple l'extension du champ d'application de la spectroscopie hertzienne à l'étude de nombreux systèmes biologiques ou à celle de la cinétique des réactions chimiques se produisant au sein de polydispersions.

B I B L I O G R A P H I E

B I B L I O G R A P H I E

I - ARTICLES ET OUVRAGES CITES

1 BABIN L. Ruptures d'états métastables en phase liquide sous de très faibles volumes. C.R. Acad. Sci. PARIS , 256 , (1963) , p. 3609

2 BABIN L. Contribution à l'étude de la surfusion des solutions salines aqueuses. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques BORDEAUX (1966)

3 LE MONTAGNER S. Etude expérimentale des variations de la constante diélectrique liées à un changement de phase . Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques PARIS (1957)

4 LAFARGUE C. BABIN L. Propriétés diélectriques des émulsions à phase dispersée aqueuse . Proceedings of XII Colloque Ampere BORDEAUX (1963)

5 CHAPMAN I.D. The effect of temperature on dielectric properties of water-in-oil emulsions. J. Phys. Chem. U.S.A. 72 I (1968) 33

6 SILLARS R.W. The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes. J. Inst. Electr. Engrs. LONDON 80 (1937) 378

7 DRYDEN J.S. MEAKINS R.J. Examples of the MAXWELL-WAGNER type of dielectric absorption using wool-wax water mixtures. Proc. Phys. Soc. 70 B (1957) 427

8 HANAI T. Dielectric behaviour of water-oil emulsions. Kolloïd Zeits 177 (1961) 57

9 LAFARGUE C. CLAUSSE M. LACHAISE J. Relaxation diélectrique présentée par les émulsions d'eau dans le domaine des ondes kilométriques . C.R. Acad. Sci. PARIS , 274 , Série B , (1972) , p. 540

10 CLAUSSE M. LACHAISE J. Etude des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses surfondues . C.I.P.E.M. (1968) p. 8 , B.S. C.N.R.S. 30.160.1639

11 CLAUSSE M. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques PAU (1971) (nombreuses références concernant les propriétés diélectriques des émulsions)

12 LACHAISE J. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions d'eau et de solutions salines aqueuses . D.E.S. PAU (1968)

13 LACHAISE J. CLAUSSE M. Propriétés diélectriques des émulsions d'eau, d'eau lourde et de solutions salines aqueuses dans la bande de fréquences 0 - 3 MHz. C.I.P.E.M. (1968) p.7 , B.S. C.N.R.S. 30.160.1639

14 CLAUSSE M. EVRARD G. Généralités sur les propriétés diélectriques des émulsions de glace. C.I.P.E.M. (1968) p.75 , B.S. C.N.R.S. 30.160.1639

15 EVRARD G. Evolution des propriétés diélectriques des émulsions de glace : cinétique de l'évolution et spectre des énergies d'activation. C.I.P.E.M. (1968) p.76 , B.S. C.N.R.S. 30.160.1639

16 EVRARD G. Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de la glace obtenue par voie irréversible. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques PAU (1971)

17 DURAND E. Electrostatique Tome III p.237 Masson PARIS (1966)

18 Lord RAYLEIGH On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. Phil. Mag. 34 (1892) 481

19 WIENER O. Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung. Abh. Math. Phys. Kgl. Sächs. Ges. Wiss 32 (1912) 509

20 BRUGGEMAN D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogen Substanzen. Ann. der Phys. 636 (1935) 5

21 WAGNER K.W. Erklärung der dielektrisschen Nachwirkungsvorgänge auf Grund MAXWELL scher Vorstellungen. Archiv. Für. Elektr. 2 (1914) 372

22 HANAI T. Theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarization and its application to emulsions. Kolloïd Zeits 171 (1960) 23

23 CLAUSSE M. Modèles théoriques pour l'étude des propriétés diélectriques des émulsions. C.R. Acad. Sci. PARIS , 274 , Série B (1972), p.649

24 CLAUSSE M. Analyse de la relaxation présentée par les émulsions à phase dispersée conductrice. Application aux émulsions d'eau. C.R. Acad. Sci. PARIS , 274 , Série B (1972), p.887

25 CLAUSSE M. Analyse de la relaxation présentée par les émulsions dont la phase dispersée est le siège d'une absorption dipolaire Debye. C.R. Acad. Sci. PARIS , 275 , Série B (1972), p.427

26 FREYMANN R. SOUTIF M. La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie. Dunod (1960)

27 LEBRUN A. Méthodes de mesure de la permittivité complexe des diélectriques du continu à l'infrarouge. Inst. Radiotech. Faculté des Sciences LILLE (1967)

28 LACHAISE J. Evolution des propriétés diélectriques en ondes kilométriques des émulsions d'eau dans l'intervalle de températures [40°C , 15°C]. C.R. Acad. Sci. PARIS , 274 , Série B (1972), p.1095

29 MATHURIN M. — Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions de solutions aqueuses surfondues.
Thèse de 3° Cycle PAU (1972)

30 ZAROMB S., BRILL R. — Solids solutions of ice and NH_4F and their dielectric properties.
J. Chem. Phys. 24-4-895 (1956)

31 DENGEL O., RIEHL N., SCHLEIPPMANN A. — Measurements of dielectric constants of pure and NH_4F doped ice.
Physics Kondens Materie 5-2-83-8 (1966)

32 LEVI L., LUBART L. — On the electric properties of ice doped with NH_4F.
Physics Kondens Materie 7-368 (1968)

33 BERGERON T. — P.V. Met. Un. Geod. Geoph. 156-78 (1933)

34 ESCUDIE E. — Contribution à l'étude de la diffusion de l'eau à travers certains corps macromoléculaires. Application à la réalisation de solutions électrolytiques hyperconcentrées.
D.E.S. PAU (1968)

35 CLAUSSE M., LACHAISE J. — Méthode d'étude des propriétés diélectriques de systèmes polydispersés.
C.R. Acad. Sci. PARIS, 275, Série B (1972), p.797

36 COLE R.H. — Theories of dielectric polarization and relaxation.
"Progress in dielectrics" 3 (1961) 47
Heywood and Co. Ltd. LONDON

37 AUTY R.P., COLE R.H. — Dielectric properties of ice and solid D_2O
J. Chem. Phys. 20-8 (1952) 1309

38 BARBIER A. — Contribution à l'étude de l'évolution dans le temps, des propriétés diélectriques de la glace obtenue par voie irréversible.
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques PAU (1971)

39 BARBIER A., BONED C. — Study of change with time in polycrystalline ice dielectric properties.
International Symposium on the Physics and Chemestry of ice (OTTAWA 1972)

40 BROTO F., CLAUSSE D. — Communication privée

41 TURNBULL D., FISHER J.C. — Rate of nucleation in condensed systems
Journal of Chemical Physics (1949) 17, 71

42 FISHER J.C., HOLLOMON J.H., TURNBULL D. — Rate of nucleation of solid particles in a subcooled liquid.
Science, 109, p.168 (1949)

43 BECKER R., DORING W. — Kinetic treatment of grain-formation in super-satured vapours.
Ann. Phys., 24 (1935) p.719

44 VOLMER M. — Kinetic der Phasenbildung
Dresden, p.121-147 (1939)

45 DEFAY R., PRIGOGINE I. — Tension superficielle et adsorption.
Dunod PARIS (1951)

46 ZELDOVICH J.B. — Acta Physicochem. U.R.S.S. 18, 17 (1943)

47 FRENKEL J. — Kinetic theory of liquids. Oxford Univ. Press (1946)

48 KANTROWITZ A. — Nucleation in very rapid vapor expansions. J. Chem. Phys. 19 , 1097 (1951)

49 CHRISTIAN J.W. — The theory of transformation in metals and alloys. Pergamon Press OXFORD (1965)

50 TOSCHEV S. GUTZOV J. — Time lag in heterogeneous nucleation due to nonstationary effects. Phys. Stat. Sol. , 21 , 683 (1967)

51 KASHCHIEV D. — Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. Surface Science , 14 , p.209-220 (1969)

52 KASHCHIEV D. — Nucleation at variable supersaturation. Surface Science , 18 , p.293-297 (1969)

53 KASHCHIEV D. — Nucleation at existing cluster size distributions. Surface Science , 18, p.389-397 (1969)

54 WOOD G.R. WALTON A.G. — Homogeneous nucleation kinetics of ice from water. Journal of Applied Physics Vol. 41 n°7 June 1970

55 RAVDEL A.A. KOZLOV G.A. — Spontaneous crystallization of supercooled water. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. (1970) , 195, n°1 , 126-8

56 VONNEGUT B. — Variation with temperature of the nucleation rate of supercooled liquid tin and water drops. J. Colloid. Sci. 3 , 563-9 (1948)

57 LAFARGUE C. — Limites de stabilité de l'eau surfondue étudiées en vue d'application à la physique des nuages. Thèse de Doctorat d'Etat (1952) PARIS

58 MASCRE C. — Essai sur la théorie des liquides. PARIS (1967)

59 MASCRE C. — Surfusion et germes de solidification des métaux et alliages. Mem. Sci. Rev. Met. (1971) 68 n°3 , 131-42

60 TISZA L. MANNING I. — Fluctuations and irreversible thermodynamics. Physical Review Vol. 105 n°6 1695-1705 (1957)

61 GLANSDORFF P. PRIGOGINE I. — Structure, stabilité et fluctuations. Masson PARIS (1971)

II - ARTICLES ET OUVRAGES CONSULTES

Tous les documents cités ci-dessous contiennent de très nombreuses références ; ils rendront de précieux services aux lecteurs désireux de constituer une bibliographie complète sur les sujets suivants :

PROPRIETES GENERALES DES EMULSIONS :

62 BECHER P. Emulsions : Theory and Practice.
Reinhold Publishing Co. NEW-YORK Second Edition (1965)

63 SHERMAN P. Emulsion science.
Academic Press LONDON (1968)

PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS :

64 HANAI T. Electrical properties of emulsions.
Emulsion science p. 353-478 Academic Press LONDON (1968)

65 DUKHIN S.S. Dielectric properties of disperse systems.
Surface and Colloïd Science p. 81 (1971)

PHENOMENES DE NUCLEATION :

66 VAN HOOK A. Crystallization theory and practice.
Reinhold Publishing Co. NEW-YORK (1961)

67 ZETTLEMOYER A.C. Nucleation.
Marcel Decker , Inc. NEW-YORK (1969)

68 WALTON A.G. Nucleation in liquids and solutions.
Nucleation , 225-307 NEW-YORK (1969)

69 CLAUSSE D. Contribution à l'étude de la surfusion et de la sursaturation des solutions aqueuses de chlorures d'ammonium.
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques PAU (1972)

A N N E X E

A N N E X E

Le détail de nos résultats expérimentaux est rapporté dans l'ordre suivant :

1 . REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS.

1.1 - EMULSION D'EAU DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -27°C)
1.2 - EMULSION D'EAU DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -27°C)

2 . EVOLUTION DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES EMULSIONS D'EAU.

2.1 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'ECHANTILLON

2.1.1. - Emulsion de fraction massique P = 0, 13 (ρ = 0, 25 ; θ = -26°C)
2.1.2. - Emulsion de fraction massique P = 0, 25 (ρ = 0, 25 ; θ = -26°C)
2.1.3. - Emulsion de fraction massique P = 0, 34 (ρ = 0, 25 ; θ = -26°C)
2.1.4. - Emulsion de fraction massique P = 0, 33 (ρ = 0, 22 ; θ = -27°C)
2.1.5. - Emulsion de fraction massique P = 0, 33 (ρ = 0, 15 ; θ = -27°C)
2.1.6. - Emulsion de fraction massique P = 0, 33 (ρ = 0, 12 ; θ = -27°C)

2.2 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CONSERVATION

2.2.1. - Emulsion de fraction massique P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -20°C)
2.2.2. - Emulsion de fraction massique P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -27°C)
2.2.3. - Emulsion de fraction massique P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -31°C)

2.3 - INFLUENCE DE SUBSTANCES INTRODUITES DANS L'EAU

Consulter l'annexe de la Thèse de 3° Cycle de M. MATHURIN [29]

3 . COMPORTEMENT DE LA RELAXATION FINALE.

3.1 - REFROIDISSEMENT D'UN ECHANTILLON (P = 0, 35 ; ρ = 0, 25) DES LA FIN DE LA VARIATION DE ε'_d .

3.2 - NOUVEAU REFROIDISSEMENT DE L'ECHANTILLON (P = 0, 35 ; ρ = 0, 25) APRES UN SEJOUR DE 24h. A -3°C.

Les Tableaux figurant dans les pages suivantes fournissent en général les variations des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe ε^* des échantillons en fonction de la fréquence ν du champ électromagnétique appliqué et de la durée t du séjour de l'émulsion à une température donnée. Seuls les deux derniers Tableaux sont consacrés aux variations de ε^* en fonction de la température θ .

Par convention, la partie réelle précède toujours la partie imaginaire, ainsi la notation 7, 35 0, 05 signifie que $\varepsilon' = 7, 35$ et que $\varepsilon'' = 0, 07$.

TABLEAU 1.1

EMULSION D'EAU DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = −27°C)

t_h / ν KHz	1		3		19		25		49		68		73		115		164		186		213	
1	7, 35	0, 05	7, 35	0. 05	7, 35	0, 05	7, 36	0, 05	7, 41	0, 07	7, 52	0, 10	7, 57	0, 11	8, 18	0, 25	8, 45	0. 33	8, 48	0, 33	8, 49	0, 32
2	7, 33	0, 09	7, 32	0. 09	7. 35	0, 09	7, 34	0, 09	7, 38	0, 12	7, 49	0, 16	7, 53	0, 20	8, 01	0, 44	8, 35	0, 60	8, 37	0, 60	8, 38	0, 59
3	7, 31	0, 11	7, 31	0. 11	7, 31	0, 15	7, 32	0, 12	7, 36	0, 16	7, 46	0, 24	7, 49	0, 27	7, 93	0, 61	8, 23	0. 83	8, 25	0, 83	8, 27	0, 82
6	7, 28	0, 18	7, 28	0, 18	7, 28	0, 18	7, 29	0, 19	7, 31	0, 28	7, 37	0, 39	7, 39	0, 45	7, 60	0, 99	7, 81	1, 38	7, 86	1, 37	7, 88	1, 35
8	7, 25	0, 22	7, 25	0. 22	7, 26	0, 23	7, 25	0, 24	7, 26	0, 34	7, 29	0, 48	7, 30	0, 55	7, 41	1, 18	7, 52	1, 62	7, 56	1, 61	7, 59	1, 61
10	7, 23	0, 25	7, 23	0. 25	7. 23	0, 26	7, 22	0, 27	7, 22	0, 38	7, 22	0. 55	7, 22	0, 61	7, 26	1, 26	7, 23	1, 78	7, 29	1, 80	7, 32	1, 78
13	7, 19	0, 30	7, 19	0, 30	7. 19	0, 31	7, 18	0, 32	7, 15	0, 45	7, 12	0, 64	7, 11	0, 71	6, 97	1, 50	6, 87	2, 01	6, 91	2, 00	6, 95	1, 99
16	7, 15	0, 34	7, 14	0. 34	7, 14	0, 35	7, 14	0, 37	7, 09	0, 50	7, 03	0, 71	6, 99	0, 77	6, 71	1, 59	6, 55	2. 16	6, 58	2, 15	6, 62	2, 11
20	7, 08	0, 38	7, 10	0. 39	7, 09	0, 40	7, 07	0, 41	7, 00	0, 56	6, 90	0, 77	6, 86	0, 85	6, 41	1, 66	6, 17	2, 22	6, 19	2, 24	6, 23	2, 23
50	6, 76	0, 50	6, 76	0, 50	6, 73	0, 51	6, 72	0, 53	6, 55	0, 68	6, 28	0, 89	6, 17	0, 96	5, 12	1, 61	4, 50	2, 05	4, 52	2, 06	4, 55	2, 08
80	6, 55	0, 51	6, 56	0, 50	6. 53	0, 51	6, 50	0, 53	6, 25	0, 68	5, 94	0, 87	5, 81	0, 93	4, 61	1, 44	3, 82	1, 76	3, 82	1, 81	3, 84	1, 83
100	6, 47	0, 47	6, 47	0, 47	6, 44	0, 48	6, 41	0, 49	6, 15	0, 64	5, 78	0, 80	5, 65	0, 87	4, 33	1, 34	3, 53	1, 52	3, 53	1, 60	3, 56	1, 62
130	6, 38	0, 43	6, 38	0, 43	6, 35	0, 44	6, 31	0, 45	6, 02	0, 59	5, 62	0, 74	5, 48	0, 79	4, 10	1, 17	3, 29	1, 37	3, 26	1, 41	3, 29	1, 42
160	6, 32	0, 40	6, 31	0, 39	6, 29	0, 40	6, 25	0, 41	5, 93	0, 54	5, 52	0, 68	5, 36	0, 72	3, 94	1, 05	3, 12	1, 21	3, 10	1, 25	3, 11	1, 26
200	6, 26	0, 34	6, 25	0, 34	6, 22	0, 35	6, 19	0, 36	5, 85	0, 47	5, 42	0, 60	5, 26	0, 66	3, 80	0, 92	2, 98	1, 03	2, 96	1, 07	2, 96	1, 08
250	6, 21	0, 32	6, 21	0, 32	6, 18	0, 31	6, 14	0, 33	5, 78	0, 41	5, 34	0, 54	5, 18	0, 56	3, 73	0, 80	2, 88	0, 88	2, 84	0, 91	2, 84	0, 93
300	6, 17	0, 29	6, 17	0, 29	6, 14	0, 29	6, 10	0, 30	5, 74	0, 38	5, 29	0, 48	5, 12	0, 50	3, 65	0, 70	2, 81	0, 76	2, 77	0, 80	2, 77	0, 80
500	6, 12	0, 20	6, 12	0, 19	6, 09	0, 20	6, 05	0, 20	5, 67	0, 25	5, 19	0, 30	5, 03	0, 32	3, 51	0, 42	2, 69	0, 48	2, 64	0, 50	2, 64	0, 50
700	6, 09	0, 15	6, 09	0, 14	6. 07	0, 14	6, 03	0, 15	5, 64	0, 19	5, 15	0, 23	4, 99	0, 22	3, 50	0, 34	2, 65	0, 35	2, 60	0, 35	2, 60	0, 37
1 000	6, 07	0, 12	6, 07	0, 11	6, 04	0, 11	6, 01	0, 11	5, 61	0, 14	5, 12	0, 17	4, 97	0, 16	3, 45	0, 24	2, 62	0, 25	2, 57	0, 25	2, 55	0, 26

TABLEAU 1.2

EMULSION D'EAU DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -27°C)

t_h / ν kHz	0, 5		3		7, 5		24		44		67		96		123		144		169		213	
1	7, 66	0, 09	7, 66	0, 09	7, 66	0, 09	7, 61	0, 08	7, 57	0, 08	7, 58	0, 10	7, 73	0, 17	7, 96	0, 23	8, 14	0, 25	8, 26	0, 29	8, 29	0, 28
2	7, 64	0, 15	7, 64	0, 15	7, 63	0, 14	7, 59	0, 15	7, 54	0, 16	7, 55	0, 21	7, 68	0, 32	7, 89	0, 43	8, 06	0, 52	8, 17	0, 55	8, 22	0, 54
3	7, 61	0, 19	7, 61	0, 20	7, 59	0, 19	7, 56	0, 18	7, 51	0, 20	7, 50	0, 26	7, 62	0, 43	7, 81	0, 59	7, 96	0, 71	8, 07	0, 75	8, 10	0, 73
5	7, 53	0, 25	7, 53	0, 26	7, 53	0, 26	7, 48	0, 28	7, 42	0, 32	7, 38	0, 43	7, 42	0, 69	7, 51	0, 98	7, 62	1, 15	7, 71	1, 23	7, 77	1, 21
8	7, 50	0, 30	7, 49	0, 30	7, 49	0, 30	7, 44	0, 33	7, 36	0, 38	7, 32	0, 52	7, 28	0, 79	7, 32	1, 15	7, 39	1, 37	7, 45	1, 47	7, 52	1, 46
10	7, 45	0, 34	7, 44	0, 34	7, 44	0, 34	7, 39	0, 37	7, 30	0, 44	7, 23	0, 58	7, 15	0, 92	7, 14	1, 29	7, 16	1, 52	7, 22	1, 65	7, 29	1, 63
13	7, 42	0, 40	7, 39	0, 39	7, 38	0, 39	7, 33	0, 42	7, 23	0, 50	7, 13	0, 67	6, 97	1, 04	6, 89	1, 45	6, 86	1, 70	6, 90	1, 84	6, 97	1, 85
16	7, 34	0, 42	7, 33	0, 44	7, 32	0, 44	7, 26	0, 47	7, 14	0, 55	7, 02	0, 73	6, 81	1, 13	6, 65	1, 54	6, 58	1, 82	6, 60	1, 98	6, 67	1, 99
20	7, 27	0, 47	7, 26	0, 48	7, 24	0, 49	7, 17	0, 51	7, 06	0, 60	6, 89	0, 80	6, 61	1, 19	6, 38	1, 65	6, 26	1, 96	6, 25	2, 09	6, 31	2, 09
50	6, 88	0, 53	6, 86	0, 53	6, 84	0, 53	6, 77	0, 56	6, 58	0, 63	6, 26	0, 83	5, 69	1, 20	5, 14	1, 60	4, 83	1, 90	4, 67	2, 00	4, 77	2, 10
80	6, 69	0, 51	6, 68	0, 51	6, 64	0, 51	6, 57	0, 54	6, 36	0, 60	5, 98	0, 77	5, 28	1, 11	4, 60	1, 49	4, 18	1, 67	4, 00	1, 78	4, 02	1, 86
100	6, 61	0, 46	6, 59	0, 47	6, 57	0, 47	6, 48	0, 49	6, 25	0, 55	5, 86	0, 71	5, 09	1, 02	4, 36	1, 33	3, 94	1, 52	3, 72	1, 63	3, 73	1, 70
130	6, 51	0, 43	6, 51	0, 42	6, 48	0, 42	6, 39	0, 44	6, 15	0, 51	5, 73	0, 65	4, 91	0, 92	4, 12	1, 18	3, 66	1, 33	3, 44	1, 43	3, 42	1, 50
160	6, 45	0, 38	6, 45	0, 38	6, 48	0, 40	6, 33	0, 40	6, 08	0, 45	5, 64	0, 59	4, 79	0, 83	3, 96	1, 06	3, 49	1, 19	3, 27	1, 27	3, 25	1, 33
200	6, 40	0, 35	6, 39	0, 34	6, 37	0, 35	6, 27	0, 36	6, 02	0, 40	5, 56	0, 52	4, 68	0, 73	3, 82	0, 92	3, 34	1, 03	3, 10	1, 10	3, 06	1, 15
250	6, 36	0, 31	6, 33	0, 30	6, 33	0, 30	6, 23	0, 31	5, 98	0, 35	5, 50	0, 45	4, 59	0, 63	3, 72	0, 80	3, 23	0, 89	2, 98	0, 94	2, 94	0, 99
300	6, 33	0, 27	6, 32	0, 27	6, 30	0, 27	6, 20	0, 27	5, 94	0, 31	5, 47	0, 40	4, 55	0, 56	3, 65	0, 71	3, 15	0, 77	2, 90	0, 83	2, 85	0, 88
500	6, 24	0, 19	6, 24	0, 18	6, 22	0, 18	6, 11	0, 19	5, 84	0, 21	5, 35	0, 26	4, 39	0, 36	3, 49	0, 45	2, 98	0, 50	2, 72	0, 53	2, 66	0, 56
700	6, 23	0, 14	6, 21	0, 14	6, 19	0, 14	6, 08	0, 15	5, 81	0, 16	5, 30	0, 20	4, 35	0, 27	3, 44	0, 33	2, 93	0, 36	2, 67	0, 39	2, 59	0, 41
1 000	6, 22	0, 10	6, 20	0, 10	6, 18	0, 11	6, 08	0, 11	5, 80	0, 12	5, 29	0, 14	4, 33	0, 19	3, 42	0, 24	2, 90	0, 26	2, 64	0, 27	2, 56	0, 29

TABLEAU 2.1.1

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 13 (ρ = 0, 25 ; θ = -26°C)

ν KHz \ t h	2		4		8		23		29		45		52		76		145	
1	3, 77	0, 01	3, 77	0, 01	3, 77	0, 00	3, 80	0, 00	3, 84	0, 01	4, 01	0, 05	4, 10	0, 07	4, 41	0. 13	4, 45	0, 13
2	3, 78	0, 00	3, 77	0, 01	3, 77	0, 01	3, 81	0, 03	3, 84	0, 03	3, 99	0, 09	4, 07	0, 12	4, 36	0. 20	4, 42	0, 18
3	3, 77	0, 02	3, 77	0. 02	3, 77	0, 02	3, 79	0, 03	3, 81	0, 04	3, 96	0, 11	4, 05	0, 14	4, 31	0. 25	4, 38	0, 24
6	3, 75	0, 03	3, 74	0, 03	3, 74	0, 04	3, 77	0, 06	3, 78	0, 08	3, 90	0, 16	3, 96	0, 21	4, 17	0. 35	4, 26	0, 36
8	3, 75	0, 04	3, 75	0, 04	3, 75	0, 04	3, 76	0, 07	3, 78	0, 09	3, 87	0, 18	3, 93	0, 23	4, 10	0. 40	4, 20	0, 42
10	3, 75	0, 04	3, 75	0, 05	3, 74	0, 05	3, 76	0, 08	3, 77	0, 10	3, 85	0, 20	3, 89	0, 25	4, 05	0, 43	4, 14	0, 47
13	3, 75	0, 05	3, 74	0, 05	3, 73	0, 06	3, 75	0, 09	3, 76	0, 11	3, 82	0, 22	3, 85	0, 28	3, 98	0. 47	4, 06	0, 52
16	3, 74	0, 06	3, 74	0, 06	3, 73	0, 06	3, 74	0, 10	3, 75	0, 12	3, 79	0, 24	3, 81	0, 30	3, 91	0. 50	3, 97	0, 58
20	3, 72	0, 07	3, 72	0, 07	3, 72	0, 07	3, 72	0, 11	3, 72	0, 14	3, 77	0, 26	3, 77	0, 32	3, 83	0. 53	3, 88	0, 62
50	3, 68	0, 11	3, 67	0, 11	3, 67	0, 12	3, 64	0, 16	3, 63	0, 19	3, 56	0, 32	3, 53	0, 38	3, 44	0. 59	3, 39	0, 70
80	3, 63	0, 13	3, 63	0, 13	3, 61	0, 14	3, 58	0, 18	3, 55	0, 21	3, 44	0, 34	3, 39	0, 41	3, 23	0, 60	3, 14	0, 70
100	3, 61	0, 14	3, 61	0, 14	3, 60	0, 15	3, 55	0, 19	3, 52	0, 23	3, 38	0, 34	3, 32	0, 40	3, 13	0, 57	3, 02	0, 67
130	3, 59	0, 15	3, 57	0, 15	3, 57	0, 16	3, 50	0, 20	3, 47	0, 22	3, 32	0, 34	3, 23	0, 39	3, 02	0, 55	2, 90	0, 64
160	3, 56	0, 15	3, 56	0, 15	3, 54	0, 16	3, 47	0, 19	3, 43	0, 22	3, 27	0, 33	3, 17	0, 37	2, 94	0, 52	2, 81	0, 60
200	3, 53	0, 15	3, 51	0, 15	3, 50	0, 15	3, 42	0, 19	3, 39	0, 21	3, 20	0, 31	3, 11	0, 35	2, 85	0, 47	2, 71	0, 55
250	3, 51	0, 14	3, 49	0, 14	3, 47	0, 15	3, 39	0, 18	3, 35	0, 20	3, 15	0, 28	3, 05	0, 33	2, 78	0, 43	2, 62	0, 50
300	3, 49	0, 14	3, 48	0, 14	3, 46	0, 14	3, 38	0, 17	3, 33	0, 19	3, 13	0, 27	3, 03	0, 30	2, 73	0, 40	2, 59	0, 46
500	3, 41	0, 11	3. 40	0, 11	3, 38	0, 12	3, 29	0, 13	3, 24	0, 15	3, 01	0, 20	2, 90	0, 22	2, 59	0. 28	2, 43	0, 32
700	3, 38	0, 09	3, 37	0, 10	3, 34	0, 10	3, 26	0, 10	3, 20	0, 11	2, 97	0, 16	2, 85	0, 17	2, 53	0, 21	2, 37	0, 24
1 000	3, 37	0, 07	3, 36	0, 09	3, 34	0, 10	3, 24	0, 08	3, 19	0, 09	2, 95	0, 12	2, 84	0, 14	2, 51	0, 16	2, 34	0, 18

TABLEAU 2.1.2

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 25 (ρ - 0, 25 ; θ = -26°C)

ν KHz \ t_h	1		3, 5		9		23		28		45		51		76		144	
1	5, 71	0, 05	5, 71	0, 05	5, 72	0, 05	5, 74	0, 07	5, 78	0, 09	6, 08	0, 20	6, 21	0, 23	6, 50	0, 30	6, 45	0, 26
2	5, 70	0, 07	5, 70	0, 07	5, 71	0, 07	5, 73	0, 11	5, 76	0, 14	6, 02	0, 31	6, 13	0, 37	6, 42	0, 47	6, 38	0, 42
3	5, 68	0, 09	5, 69	0, 09	5, 69	0, 09	5, 70	0, 14	5, 73	0, 17	5, 95	0, 39	6, 04	0, 47	6, 31	0, 61	6, 29	0, 56
6	5, 65	0, 13	5, 65	0, 13	5, 65	0, 14	5, 64	0, 22	5, 65	0, 27	5, 76	0, 59	5, 81	0, 70	6, 01	0, 93	6, 04	0, 88
8	5, 62	0, 15	5, 62	0, 16	5, 62	0, 17	5, 59	0, 26	5, 60	0, 31	5, 64	0, 67	5, 68	0, 80	5, 82	1, 07	5, 86	1, 02
10	5, 59	0, 17	5, 60	0, 18	5, 60	0, 19	5, 55	0, 29	5, 55	0, 34	5, 53	0, 74	5, 54	0, 87	5, 64	1, 16	5, 69	1, 14
13	5, 56	0, 20	5, 57	0, 20	5, 57	0, 22	5, 51	0, 32	5, 49	0, 39	5, 39	0, 82	5, 38	0, 98	5, 42	1, 28	5, 46	1, 27
15	5, 56	0, 22	5, 56	0, 23	5, 55	0, 24	5, 48	0, 35	5, 44	0, 42	5, 28	0, 89	5, 24	1, 05	5, 23	1, 37	5, 27	1, 36
20	5, 52	0, 25	5, 52	0, 25	5, 52	0, 28	5, 43	0, 39	5, 37	0, 46	5, 13	0, 94	5, 06	1, 12	5, 00	1, 44	5, 01	1, 44
30	5, 33	0, 35	5, 32	0, 36	5, 29	0, 38	5, 12	0, 50	5, 01	0, 57	4, 41	0, 98	4, 21	1, 11	3, 94	1, 34	3, 92	1, 36
80	5, 18	0, 38	5, 18	0, 39	5, 14	0, 41	4, 92	0, 51	4, 79	0, 57	4, 06	0, 93	3, 84	1, 03	3, 48	1, 23	3, 46	1, 29
100	5, 11	0, 37	5, 10	0, 38	5, 07	0, 39	4, 82	0, 50	4, 69	0, 54	3, 91	0, 86	3, 67	0, 94	3, 28	1, 10	3, 25	1, 14
130	5, 02	0, 35	5, 02	0, 36	4, 98	0, 39	4, 72	0, 46	4, 57	0, 50	3, 75	0, 78	3, 50	0, 85	3, 10	0, 98	3, 04	1, 04
160	4, 97	0, 33	4, 96	0, 34	4, 92	0, 34	4, 65	0, 43	4, 50	0, 46	3, 63	0, 74	3, 40	0, 76	2, 97	0, 87	2, 90	0, 92
200	4, 91	0, 30	4, 90	0, 31	4, 86	0, 31	4, 58	0, 38	4, 43	0, 40	3, 55	0, 66	3, 30	0, 66	2, 85	0, 75	2, 79	0, 80
250	4, 86	0, 26	4, 86	0, 27	4, 82	0, 27	4, 54	0, 35	4, 37	0, 36	3, 47	0, 59	3, 22	0, 58	2, 77	0, 64	2, 69	0, 69
300	4, 83	0, 24	4, 83	0, 24	4, 79	0, 24	4, 50	0, 32	4, 33	0, 32	3, 42	0, 55	3, 17	0, 52	2, 72	0, 57	2, 64	0, 60
500	4, 75	0, 17	4, 74	0, 16	4, 68	0, 17	4, 41	0, 20	4, 23	0, 25	3, 30	0, 32	3, 04	0, 40	2, 59	0, 36	2, 50	0, 38
700	4, 74	0, 13	4, 72	0, 13	4, 67	0, 14	4, 38	0, 16	4, 21	0, 22	3, 28	0, 24	3, 00	0, 36	2, 55	0, 26	2, 47	0, 28
1 000	4, 72	0, 11	4, 70	0, 10	4, 66	0, 07	4, 36	0, 13	4, 19	0, 17	3, 25	0, 19	2, 95	0, 30	2, 52	0, 19	2, 41	0, 20

TABLEAU 2.1.3

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 34 (ρ = 0, 25 ; θ = -26°C)

ν KHz \ t_h	1		3		8		23		28		45		52		76		144	
1	8, 50	0, 10	8, 50	0, 10	8, 51	0, 09	8, 53	0, 15	8, 59	0, 19	9, 03	0, 43	9, 20	0, 49	9, 24	0, 48	9, 14	0, 43
2	8, 46	0, 17	8, 46	0, 17	8, 47	0, 17	8, 48	0, 26	8, 52	0, 34	8, 88	0, 75	9, 02	0, 86	9, 09	0, 84	9, 04	0. 76
3	8, 42	0, 23	8, 44	0, 23	8, 43	0, 24	8, 42	0, 37	8, 44	0, 47	8, 70	1, 03	8, 81	1, 17	8, 90	1, 16	8, 85	1, 06
6	8, 33	0, 35	8, 33	0, 35	8, 33	0, 36	8, 25	0, 56	8, 22	0, 72	8, 17	1, 56	8, 10	1, 78	8, 30	1, 81	8, 33	1, 69
8	8, 27	0, 41	8, 28	0, 42	8, 27	0, 43	8, 15	0, 66	8, 07	0, 84	7, 83	1, 78	7, 80	2, 02	7, 90	2, 08	7, 96	1, 98
10	8, 22	0, 46	8, 22	0, 47	8, 21	0, 49	8, 04	0, 73	7, 94	0, 92	7, 52	1, 96	7, 44	2, 19	7, 53	2, 28	7, 61	2, 16
13	8, 13	0, 53	8, 14	0, 54	8, 13	0, 56	7, 91	0, 83	7, 77	1, 03	7, 10	2, 11	6, 98	2, 38	7, 05	2, 48	7, 16	2, 41
16	8, 07	0, 59	8, 07	0, 60	8, 05	0, 62	7, 79	0, 90	7, 61	1, 11	6, 77	2, 22	6, 58	2, 47	6, 62	2, 59	6, 75	2, 53
20	7, 97	0, 65	7, 97	0, 66	7, 95	0, 69	7, 64	0, 97	7, 42	1, 17	6, 37	2, 25	6, 11	2, 44	6, 16	2, 66	6, 31	2, 64
50	7, 41	0, 76	7, 40	0, 76	7, 35	0, 78	6, 85	0, 98	6, 49	1, 13	4, 77	1, 88	4, 37	2, 05	4, 28	2, 09	4, 42	2, 18
80	7, 12	0, 70	7, 11	0, 70	7, 07	0, 72	6, 50	0, 89	6, 09	1, 03	4, 19	1, 60	3, 79	1, 71	3, 63	1, 82	3, 72	1, 90
100	7, 07	0, 63	7, 00	0, 63	6, 95	0, 64	6, 38	0, 84	5, 95	0, 91	3, 96	1, 40	3, 56	1, 46	3, 39	1, 57	3, 45	1, 65
130	6, 89	0, 56	6, 88	0, 56	6, 84	0, 57	6, 23	0, 70	5, 79	0, 80	3, 75	1, 20	3, 35	1, 25	3, 16	1, 35	3, 20	1, 42
160	6, 82	0, 49	6, 81	0, 49	6, 77	0, 50	6, 13	0, 61	5, 71	0, 69	3, 62	1, 03	3, 22	1, 09	3, 01	1, 17	3, 05	1, 25
200	6, 76	0, 42	6, 75	0, 42	6, 70	0, 43	6, 06	0, 53	5, 62	0, 59	3, 52	0, 88	3, 11	0, 92	2, 89	0, 90	2, 91	1, 05
250	6, 71	0, 37	6, 70	0, 37	6, 66	0, 37	6, 01	0, 44	5, 56	0, 50	3, 44	0, 74	3, 03	0, 77	2, 81	0, 83	2, 81	0, 87
300	6, 69	0, 32	6, 67	0, 32	6, 64	0, 33	5, 98	0, 40	5, 53	0, 44	3, 39	0, 64	2, 98	0, 66	2, 76	0, 72	2, 75	0, 75
500	6, 60	0, 21	6, 58	0, 21	6, 54	0, 21	5, 89	0, 25	5, 45	0, 28	3, 27	0, 40	2, 85	0, 41	2, 63	0, 44	2, 61	0, 46
700	6, 57	0, 15	6, 57	0, 16	6, 52	0, 15	5, 86	0, 19	5, 43	0, 21	3, 24	0, 29	2, 83	0, 29	2, 59	0, 32	2, 59	0, 34
1 000	6, 55	0, 12	6, 55	0, 12	6, 51	0, 12	5, 85	0, 14	5, 38	0, 15	3, 21	0, 21	2, 80	0, 21	2, 58	0, 22	2, 55	0, 24

TABLEAU 2.1.4

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 33 (ρ = 0, 22 ; θ = -27°C)

ν KHz \ t_h	0		1, 5		4		7		20		23		28		47		57	
1	7, 49	0. 03	7, 49	0, 03	7, 49	0, 03	7, 48	0, 03	7, 47	0, 06	7, 54	0, 08	7, 67	0, 12	8, 16	0, 24	8, 23	0, 25
2	7, 47	0. 05	7, 48	0, 05	7, 48	0, 05	7, 47	0. 05	7, 46	0, 10	7, 51	0, 14	7, 65	0. 21	8, 09	0, 40	8, 17	0, 41
3	7, 46	0. 07	7, 47	0, 08	7, 46	0, 08	7, 46	0, 08	7, 42	0, 14	7, 48	0, 16	7, 61	0, 29	8, 01	0, 56	8, 09	0, 58
6	7, 45	0. 11	7, 45	0, 11	7, 45	0, 11	7, 45	0, 11	7, 37	0, 22	7, 41	0, 31	7, 49	0, 47	7, 80	0, 93	7, 87	0, 97
8	7, 42	0, 13	7, 43	0, 13	7, 44	0, 14	7, 43	0, 14	7, 33	0, 27	7, 36	0, 39	7, 42	0, 58	7, 63	1, 13	7, 70	1, 17
10	7, 42	0, 15	7, 42	0, 15	7, 43	0, 16	7, 43	0, 16	7, 30	0, 30	7, 32	0, 44	7, 34	0. 66	7, 47	1, 30	7, 54	1, 36
13	7, 40	0, 19	7, 40	0, 19	7, 40	0, 19	7, 41	0, 19	7, 25	0, 36	7, 24	0, 50	7, 23	0, 77	7, 23	1, 49	7, 28	1, 58
16	7, 38	0. 22	7, 39	0, 22	7, 40	0, 22	7, 40	0, 22	7, 21	0, 40	7, 18	0, 56	7, 12	0, 84	6, 99	1, 64	7, 06	1, 74
20	7, 35	0, 26	7, 36	0, 25	7, 37	0, 26	7, 37	0, 26	7, 14	0, 45	7, 10	0, 63	6, 98	0, 94	6, 72	1, 78	6, 66	1, 84
30	7, 17	0. 42	7, 18	0, 42	7, 17	0, 43	7, 16	0, 43	6, 80	0, 62	6, 60	0, 80	6, 23	1, 12	5, 28	1, 99	5, 19	2, 09
80	7, 00	0, 51	7, 00	0, 50	7, 00	0, 52	6, 99	0, 53	6, 56	0, 69	6, 29	0, 86	5, 81	1, 13	4, 54	1, 87	4, 44	1, 98
100	6, 91	0, 54	6, 91	0, 53	6, 90	0, 54	6, 89	0, 55	6, 43	0, 70	6, 13	0, 83	5, 62	1, 09	4, 22	1, 74	4, 11	1, 87
130	6, 78	0. 56	6, 79	0, 56	6, 78	0, 56	6, 77	0, 56	6, 29	0, 68	5, 96	0, 81	5, 38	1, 03	3, 89	1, 60	3, 71	1, 68
160	6, 69	0, 55	6, 68	0, 56	6, 68	0, 56	6, 67	0, 56	6, 17	0, 67	5, 83	0, 77	5, 22	0, 97	3, 67	1, 47	3, 48	1, 55
200	6, 57	0, 54	6, 55	0, 54	6, 57	0, 54	6, 56	0, 54	6, 05	0, 63	5, 70	0, 73	5, 07	0, 88	3, 46	1, 30	3, 25	1, 38
250	6, 47	0, 51	6, 48	0, 51	6, 47	0, 51	6, 46	0, 51	5, 96	0, 58	5, 59	0, 66	4, 93	0, 79	3, 29	1, 15	3, 09	1, 18
300	6, 41	0, 48	6, 41	0, 49	6, 40	0, 49	6, 39	0, 49	5, 88	0, 54	5, 51	0, 61	4, 85	0, 73	3, 17	1, 00	2, 92	1, 06
500	6, 24	0, 36	6, 25	0, 35	6, 24	0, 35	6, 23	0, 36	5, 71	0, 39	5, 34	0, 43	4, 67	0, 50	2, 93	0, 66	2, 72	0, 69
700	6, 17	0, 28	6, 18	0, 27	6, 18	0, 28	6, 17	0, 28	5, 61	0, 30	5, 28	0, 33	4, 60	0, 37	2, 86	0, 48	2, 64	0, 51
1 000	6, 14	0, 22	6, 13	0, 22	6, 13	0, 22	6, 12	0, 21	5, 57	0, 23	5, 24	0, 24	4, 50	0, 28	2, 82	0, 35	2, 58	0, 36

TABLEAU 2.1.5

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 33 (ρ = 0, 15 ; θ = -27°C)

ν KHz \ τ_h	0		2		6		7, 5		12		17, 5		21, 5		25, 5	
1	7, 94	0, 04	7, 93	0, 04	7, 92	0, 05	7, 91	0, 06	7, 87	0, 19	7, 93	0, 27	8, 00	0, 34	8, 09	0, 35
2	7, 93	0, 08	7, 92	0, 09	7, 90	0, 10	7, 90	0, 11	7, 84	0, 23	7, 84	0, 48	7, 92	0, 60	7, 98	0, 63
3	7, 90	0, 12	7, 90	0, 13	7, 89	0, 14	7, 87	0, 16	7, 78	0, 33	7, 72	0, 66	7, 79	0, 84	7, 85	0, 87
6	7, 87	0, 19	7, 87	0, 20	7, 85	0, 22	7, 82	0, 25	7, 65	0, 51	7, 42	1, 04	7, 36	1, 33	7, 42	1, 39
8	7, 84	0, 24	7, 84	0, 24	7, 80	0, 27	7, 78	0, 31	7, 54	0, 60	7, 19	1, 20	7, 07	1, 53	7, 11	1, 61
10	7, 82	0, 28	7, 82	0, 29	7, 78	0, 32	7, 75	0, 36	7, 46	0, 68	6, 98	1, 31	6, 80	1, 68	6, 84	1, 78
15	7, 78	0, 34	7, 77	0, 35	7, 73	0, 38	7, 69	0, 42	7, 33	0, 77	6, 71	1, 46	6, 45	1, 83	6, 47	1, 96
16	7, 74	0, 39	7, 74	0, 40	7, 70	0, 43	7, 64	0, 47	7, 21	0, 82	6, 47	1, 53	6, 15	1, 92	6, 14	2, 06
20	7, 69	0, 46	7, 67	0, 46	7, 62	0, 49	7, 56	0, 52	7, 08	0, 89	6, 18	1, 59	5, 79	1, 98	5, 80	2, 17
50	7, 29	0, 62	7, 27	0, 63	7, 20	0, 66	7, 11	0, 68	6, 38	0, 95	5, 04	1, 45	4, 36	1, 75	4, 20	1, 85
80	7, 03	0, 65	7, 02	0, 67	6, 94	0, 67	6, 85	0, 69	6, 04	0, 88	4, 58	1, 25	3, 82	1, 45	3, 61	1, 59
100	6, 92	0, 63	6, 90	0, 64	6, 80	0, 64	6, 71	0, 66	5, 90	0, 82	4, 38	1, 14	3, 64	1, 28	3, 39	1, 42
130	6, 78	0, 59	6, 77	0, 59	6, 68	0, 60	6, 58	0, 62	5, 75	0, 75	4, 19	1, 01	3, 40	1, 12	3, 15	1, 21
160	6, 68	0, 56	6, 67	0, 56	6, 59	0, 56	6, 49	0, 57	5, 65	0, 67	4, 07	0, 87	3, 29	0, 97	3, 02	1, 07
200	6, 58	0, 51	6, 58	0, 50	6, 50	0, 51	6, 40	0, 50	5, 56	0, 60	3, 96	0, 76	3, 16	0, 82	2, 89	0, 91
250	6, 52	0, 44	6, 51	0, 44	6, 42	0, 44	6, 34	0, 45	5, 49	0, 51	3, 89	0, 64	3, 08	0, 72	2, 81	0, 76
300	6, 47	0, 40	6, 46	0, 40	6, 38	0, 41	6, 28	0, 40	5, 45	0, 46	3, 86	0, 57	3, 03	0, 62	2, 76	0, 66
500	6, 38	0, 28	6, 37	0, 27	6, 29	0, 27	6, 19	0, 28	5, 35	0, 30	3, 74	0, 36	2, 92	0, 38	2, 64	0, 41
700	6, 33	0, 21	6, 32	0, 21	6, 25	0, 21	6, 15	0, 20	5, 31	0, 22	3, 72	0, 26	2, 90	0, 28	2, 59	0, 27
1 000	6, 32	0, 16	6, 29	0, 16	6, 22	0, 16	6, 13	0, 16	5, 31	0, 21	3, 70	0, 19	2, 89	0, 20	2, 59	0, 21

TABLEAU 2.1.6

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 33 (ρ = 0, 12 ; θ = -27°C)

ν_{KHz} \ t_h	0		1,5		5		7		8,5		12,5		20		26	
1	8,08	0,07	8,10	0,07	8,04	0,09	8,00	0,13	7,97	0,17	7,91	0,31	8,04	0,37	8,05	0,35
2	8,07	0,12	8,07	0,12	8,02	0,17	7,96	0,23	7,93	0,30	7,83	0,54	7,92	0,67	7,95	0,63
3	8,05	0,14	8,05	0,16	8,00	0,22	7,93	0,29	7,86	0,40	7,69	0,74	7,77	0,92	7,83	0,84
6	8,01	0,24	8,00	0,26	7,91	0,36	7,80	0,48	7,67	0,64	7,32	1,16	7,31	1,44	7,41	1,38
8	7,97	0,30	7,96	0,32	7,84	0,42	7,71	0,57	7,55	0,74	7,06	1,34	6,99	1,67	7,11	1,60
10	7,94	0,36	7,95	0,38	7,79	0,48	7,62	0,64	7,44	0,83	6,84	1,46	6,69	1,82	6,83	1,78
13	7,89	0,43	7,86	0,45	7,70	0,57	7,51	0,73	7,26	0,93	6,53	1,58	6,31	1,98	6,47	1,98
16	7,83	0,48	7,81	0,50	7,64	0,63	7,39	0,78	7,12	0,98	6,28	1,64	5,97	2,06	6,15	2,09
20	7,75	0,54	7,74	0,56	7,53	0,68	7,29	0,85	6,94	1,05	6,00	1,71	5,60	2,11	5,75	2,11
50	7,26	0,68	7,23	0,71	6,94	0,79	6,62	0,90	6,15	1,02	4,78	1,48	4,09	1,78	4,20	1,90
80	6,97	0,67	6,96	0,68	6,65	0,74	6,29	0,83	5,78	0,92	4,30	1,25	3,53	1,54	3,57	1,60
100	6,88	0,63	6,83	0,63	6,52	0,70	6,14	0,76	5,64	0,85	4,12	1,09	3,33	1,35	3,35	1,43
130	6,75	0,59	6,69	0,55	6,40	0,63	6,01	0,70	5,51	0,74	3,94	0,95	3,11	1,13	3,10	1,21
160	6,67	0,54	6,62	0,52	6,31	0,58	5,92	0,63	5,41	0,66	3,83	0,83	2,99	0,99	2,99	1,07
200	6,59	0,48	6,55	0,45	6,24	0,52	5,84	0,56	5,34	0,59	3,74	0,71	2,89	0,85	2,83	0,92
250	6,53	0,43	6,50	0,40	6,18	0,46	5,78	0,50	5,27	0,51	3,67	0,60	2,80	0,71	2,74	0,77
300	6,49	0,40	6,47	0,37	6,14	0,40	5,75	0,47	5,24	0,46	3,63	0,52	2,76	0,62	2,67	0,73
500	6,45	0,27	6,41	0,25	6,10	0,25	5,71	0,28	5,19	0,30	3,62	0,33	2,67	0,39	2,61	0,42
700	6,40	0,22	6,38	0,19	6,08	0,20	5,67	0,23	5,17	0,25	3,56	0,25	2,65	0,28	2,57	0,31
1 000	6,38	0,18	6,36	0,15	6,05	0,17	5,66	0,22	5,15	0,20	3,56	0,20	2,62	0,24	2,55	0,25

TABLEAU 2.2.1

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -20°C)

ν KHz \ t_h	1		20		50		91		115		192		216		241	
1	7, 02	0, 04	7, 04	0, 04	7, 05	0, 04	7, 09	0, 04	7, 12	0, 05	7, 25	0, 07	7, 34	0, 09	7, 43	0, 11
2	7, 00	0, 06	7, 03	0, 06	7, 04	0, 05	7, 08	0, 06	7, 10	0, 07	7, 23	0, 11	7, 31	0, 13	7, 41	0, 16
3	7, 00	0, 08	7, 02	0, 08	7, 04	0, 08	7, 06	0, 09	7, 09	0, 10	7, 21	0, 15	7, 29	0, 18	7, 36	0, 23
6	6, 99	0, 12	7, 00	0, 12	7, 03	0, 12	7, 05	0, 14	7, 07	0, 15	7, 17	0, 24	7, 24	0, 30	7, 31	0, 37
8	6, 96	0, 14	6, 99	0, 15	7, 01	0, 15	7, 02	0, 17	7, 05	0, 19	7, 13	0, 29	7, 19	0, 37	7, 25	0, 44
10	6, 94	0, 17	6, 98	0, 17	6, 99	0, 18	7, 01	0, 19	7, 02	0, 22	7, 09	0, 34	7, 14	0, 43	7, 19	0, 52
13	6, 92	0, 20	6, 94	0, 21	6, 96	0, 21	6, 97	0, 24	6, 98	0, 27	7, 03	0, 41	7, 07	0, 51	7, 08	0, 63
16	6, 90	0, 23	6, 93	0, 24	6, 95	0, 24	6, 96	0, 27	6, 97	0, 30	6, 99	0, 46	7, 01	0, 57	7, 01	0, 69
20	6, 87	0, 27	6, 90	0, 28	6, 91	0, 28	6, 92	0, 31	6, 92	0, 35	6, 92	0, 52	6, 92	0, 64	6, 89	0, 77
30	6, 64	0, 42	6, 67	0, 43	6, 67	0, 44	6, 65	0, 48	6, 62	0, 52	6, 48	0, 71	6, 37	0, 84	6, 26	0, 99
80	6, 45	0, 46	6, 47	0, 46	6, 49	0, 48	6, 45	0, 49	6, 40	0, 57	6, 21	0, 78	6, 05	0, 86	5, 85	1, 01
100	6, 36	0, 45	6, 38	0, 46	6, 39	0, 47	6, 35	0, 49	6, 28	0, 54	6, 05	0, 71	5, 87	0, 81	5, 68	0, 93
130	6, 27	0, 43	6, 28	0, 45	6, 27	0, 45	6, 23	0, 48	6, 18	0, 51	5, 91	0, 67	5, 69	0, 76	5, 48	0, 87
160	6, 19	0, 40	6, 20	0, 42	6, 20	0, 42	6, 16	0, 45	6, 08	0, 48	5, 78	0, 64	5, 58	0, 72	5, 36	0, 79
200	6, 13	0, 37	6, 14	0, 39	6, 13	0, 38	6, 08	0, 40	6, 00	0, 44	5, 70	0, 57	5, 48	0, 64	5, 24	0, 73
250	6, 07	0, 34	6, 08	0, 34	6, 08	0, 35	6, 03	0, 37	5, 94	0, 39	5, 60	0, 50	5, 39	0, 57	5, 15	0, 62
300	6, 04	0, 30	6, 05	0, 32	6, 04	0, 35	5, 98	0, 35	5, 91	0, 36	5, 56	0, 46	5, 33	0, 52	5, 08	0, 58
500	5, 96	0, 21	5, 97	0, 23	5, 97	0, 22	5, 90	0, 24	5, 81	0, 26	5, 46	0, 31	5, 22	0, 34	4, 95	0, 38
700	5, 93	0, 17	5, 93	0, 26	5, 94	0, 16	5, 87	0, 22	5, 78	0, 21	5, 40	0, 23	5, 18	0, 26	4, 90	0, 29
1 000	5, 92	0, 13	5, 91	0, 11	5, 91	0, 15	5, 84	0, 14	5, 74	0, 17	5, 38	0, 19	5, 14	0, 19	4, 87	0, 22

TABLEAU 2.2.1. (suite)

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0. 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -20°C)

t_h / KHz	259		289		361		384		427		451		528		595	
1	7, 51	0, 12	7, 65	0, 15	8, 00	0, 22	8, 09	0, 24	8, 23	0, 27	8, 28	0, 29	8, 36	0, 31	8, 35	0, 31
2	7, 48	0, 19	7, 62	0, 23	7, 94	0, 34	8, 03	0, 37	8, 17	0, 43	8, 21	0, 45	8, 29	0, 47	8, 28	0, 47
3	7, 46	0, 25	7, 58	0, 31	7, 90	0, 47	7, 98	0, 53	8, 10	0, 58	8, 15	0, 61	8, 22	0, 64	8, 22	0, 65
6	7, 38	0, 43	7, 48	0, 52	7, 71	0, 79	7, 78	0, 87	7, 87	0, 99	7, 92	1, 03	8, 07	1, 08	7, 98	1, 09
8	7, 30	0, 51	7, 38	0, 64	7, 58	0, 94	7, 62	1, 05	7, 69	1, 20	7, 72	1, 22	7, 77	1, 32	7, 77	1, 32
10	7, 23	0, 60	7, 29	0, 74	7, 44	1, 08	7, 44	1, 20	7, 50	1, 36	7, 53	1, 43	7, 57	1, 51	7, 56	1, 51
13	7, 12	0, 70	7, 16	0, 86	7, 23	1, 28	7, 24	1, 40	7, 26	1, 59	7, 24	1, 65	7, 26	1, 76	7, 26	1, 76
16	7, 03	0, 79	7, 04	0, 97	7, 04	1, 40	7, 03	1, 54	7, 00	1, 72	6, 98	1, 80	7, 00	1, 91	7, 01	1, 91
20	6, 89	0, 87	6, 87	1, 06	6, 80	1, 55	6, 72	1, 64	6, 65	1, 84	6, 65	1, 93	6, 65	2, 07	6, 63	2, 06
50	6, 16	1, 09	5, 98	1, 28	5, 53	1, 70	5, 38	1, 81	5, 16	1, 98	5, 07	2, 03	4, 95	2, 17	4, 94	2, 21
80	5, 72	1, 09	5, 50	1, 27	4, 87	1, 57	4, 71	1, 70	4, 44	1, 83	4, 33	1, 89	4, 17	1, 98	4, 16	2, 00
100	5, 53	1, 03	5, 26	1, 18	4, 62	1, 48	4, 41	1, 55	4, 13	1, 65	4, 01	1, 69	3, 84	1, 78	3, 82	1, 81
130	5, 33	0, 95	5, 03	1, 08	4, 33	1, 34	4, 13	1, 40	3, 83	1, 45	3, 72	1, 52	3, 52	1, 54	3, 44	1, 59
160	5, 18	0, 89	4, 87	1, 01	4, 13	1, 25	3, 92	1, 29	3, 62	1, 40	3, 51	1, 33	3, 31	1, 42	3, 28	1, 44
200	5, 04	0, 79	4, 72	0, 88	3, 99	1, 07	3, 74	1, 16	3, 46	1, 14	3, 33	1, 18	3, 13	1, 24	3, 09	1, 27
250	4, 93	0, 70	4, 63	0, 79	3, 81	0, 93	3, 59	0, 98	3, 31	0, 98	3, 18	1, 00	2, 98	1, 08	2, 94	1, 07
300	4, 88	0, 64	4, 52	0, 70	3, 74	0, 79	3, 53	0, 86	3, 21	0, 90	3, 10	0, 89	2, 90	0, 96	2, 84	0, 97
500	4, 71	0, 41	4, 38	0, 45	3, 58	0, 53	3, 34	0, 69	3, 07	0, 56	2, 93	0, 57	2, 73	0, 58	2, 69	0, 60
700	4, 60	0, 30	4, 32	0, 34	3, 53	0, 40	3, 30	0, 42	3, 00	0, 41	2, 89	0, 41	2, 67	0, 42	2, 62	0, 44
1 000	4, 64	0, 28	4, 28	0, 27	3, 48	0, 29	3, 23	0, 10	2, 97	0, 32	2, 85	0, 30	2, 62	0, 37	2, 58	0, 32

TABLEAU 2.2.2

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0, 32 (ρ = 0, 25 ; θ = -2°C)

ν KHz \ t h	2		16		20		40		48		83		170		211	
1	7, 44	0, 06	7, 47	0, 06	7, 50	0, 06	7, 53	0, 07	7, 56	0, 09	7, 84	0, 17	8, 48	0, 35	8, 46	0, 34
2	7, 42	0, 09	7, 46	0, 09	7, 47	0, 09	7, 50	0, 12	7, 53	0, 14	7, 79	0, 29	8, 37	0, 60	8, 36	0, 59
3	7, 40	0, 11	7, 44	0, 13	7, 45	0, 14	7, 47	0, 17	7, 50	0, 20	7, 72	0, 40	8, 25	0, 82	8, 24	0, 82
6	7, 36	0, 18	7, 40	0, 20	7, 40	0, 22	7, 43	0, 28	7, 42	0, 32	7, 53	0, 63	7, 87	1, 34	7, 86	1, 36
8	7, 33	0, 22	7, 37	0, 24	7, 36	0, 26	7, 36	0, 33	7, 36	0, 38	7, 40	0, 74	7, 57	1, 58	7, 57	1, 61
10	7, 30	0, 26	7, 34	0, 28	7, 32	0, 30	7, 27	0, 38	7, 30	0, 44	7, 29	0, 83	7, 31	1, 78	7, 31	1, 79
13	7, 26	0, 30	7, 29	0, 32	7, 28	0, 35	7, 25	0, 44	7, 23	0, 50	7, 15	0, 95	6, 95	1, 98	6, 94	2, 00
16	7, 22	0, 34	7, 24	0, 36	7, 22	0, 39	7, 18	0, 49	7, 16	0, 55	6, 98	1, 06	6, 61	2, 10	6, 59	2, 14
20	7, 17	0, 38	7, 19	0, 41	7, 17	0, 41	7, 11	0, 54	7, 07	0, 61	6, 80	1, 11	6, 21	2, 24	6, 21	2, 25
30	6, 84	0, 51	6, 83	0, 52	6, 79	0, 51	6, 66	0, 65	6, 53	0, 68	5, 92	1, 15	4, 53	2, 06	4, 48	2, 10
40	6, 63	0, 51	6, 62	0, 53	6, 55	0, 52	6, 40	0, 63	6, 28	0, 68	5, 49	1, 07	3, 83	1, 80	3, 79	1, 83
100	6, 54	0, 48	6, 53	0, 49	6, 47	0, 50	6, 30	0, 58	6, 17	0, 64	5, 32	0, 97	3, 57	1, 59	3, 51	1, 60
120	6, 44	0, 44	6, 43	0, 44	6, 37	0, 46	6, 18	0, 53	6, 08	0, 58	5, 12	0, 86	3, 31	1, 38	3, 23	1, 40
150	6, 38	0, 40	6, 37	0, 40	6, 32	0, 40	6, 11	0, 48	5, 97	0, 55	5, 01	0, 78	3, 14	1, 21	3, 17	1, 24
200	6, 31	0, 35	6, 30	0, 35	6, 25	0, 35	6, 04	0, 49	5, 90	0, 45	4, 93	0, 68	2, 99	1, 04	2, 93	1, 04
250	6, 27	0, 32	6, 26	0, 32	6, 21	0, 31	5, 99	0, 37	5, 84	0, 40	4, 84	0, 60	2, 89	0, 89	2, 82	0, 90
300	6, 23	0, 29	6, 23	0, 29	6, 18	0, 29	5, 96	0, 35	5, 80	0, 36	4, 79	0, 52	2, 83	0, 78	2, 77	0, 80
500	6, 17	0, 20	6, 17	0, 19	6, 13	0, 19	5, 88	0, 22	5, 73	0, 24	4, 71	0, 33	2, 70	0, 47	2, 64	0, 47
700	6, 14	0, 16	6, 15	0, 14	6, 11	0, 14	5, 86	0, 17	5, 71	0, 18	4, 67	0, 25	2, 67	0, 34	2, 60	0, 34
1 000	6, 12	0, 12	6, 13	0, 13	6, 08	0, 11	5, 84	0, 13	5, 63	0, 13	4, 65	0, 18	2, 64	0, 25	2, 57	0, 25

TABLEAU 2.2.3

EMULSION DE FRACTION MASSIQUE P = 0. 32 ($\rho = 0,25$; $\theta = -31°C$)

ν KHz \ t h	1		3, 5		20		21, 5		25		27		45		68	
1	7, 48	0, 07	7, 48	0, 07	7, 63	0, 37	7, 67	0, 42	7, 80	0, 52	7, 87	0, 55	8, 09	0, 60	8, 06	0, 54
2	7, 45	0, 12	7, 44	0, 14	7, 45	0, 64	7, 48	0, 74	7, 56	0, 88	7, 61	0, 93	7, 80	1, 04	7, 81	0, 96
3	7, 43	0, 17	7, 41	0, 20	7, 27	0, 84	7, 26	0, 94	7, 30	1, 14	7, 33	1, 23	7, 49	1, 36	7, 56	1, 26
6	7, 35	0, 28	7, 33	0, 31	6, 79	1, 17	6, 72	1, 29	6, 63	1, 56	6, 61	1, 66	6, 70	1, 89	6, 83	1, 82
8	7, 30	0, 34	7, 27	0, 37	6, 52	1, 26	6, 42	1, 41	6, 26	1, 67	6, 21	1, 77	6, 24	2, 06	6, 38	2, 00
10	7, 25	0, 39	7, 22	0, 42	6, 30	1, 33	6, 17	1, 47	5, 96	1, 75	5, 89	1, 83	5, 86	2, 15	5, 99	2, 10
13	7, 18	0, 44	7, 13	0, 48	6, 03	1, 37	5, 86	1, 51	5, 59	1, 77	5, 51	1, 88	5, 40	2, 19	5, 54	2, 18
16	7, 11	0, 49	7, 05	0, 52	5, 79	1, 38	5, 59	1, 50	5, 29	1, 76	5, 20	1, 86	5, 01	2, 16	5, 18	2, 17
20	7, 02	0, 53	6, 96	0, 55	5, 54	1, 37	5, 34	1, 50	4, 99	1, 73	4, 86	1, 75	4, 65	2, 12	4, 78	2, 15
50	6, 58	0, 51	6, 51	0, 53	4, 66	1, 00	4, 40	1, 08	3, 95	1, 19	3, 79	1, 23	3, 36	1, 45	3, 50	1, 50
80	6, 41	0, 50	6, 34	0, 45	4, 39	0, 79	4, 11	0, 83	3, 67	0, 88	3, 48	0, 93	3, 01	1, 10	3, 06	1, 20
100	6, 34	0, 45	6, 27	0, 39	4, 29	0, 67	4, 00	0, 70	3, 52	0, 76	3, 36	0, 78	2, 88	0, 92	2, 90	0, 98
130	6, 29	0, 40	6, 20	0, 33	4, 22	0, 55	3, 93	0, 59	3, 44	0, 63	3, 29	0, 65	2, 77	0, 77	2, 78	0, 81
160	6, 26	0, 35	6, 17	0, 30	4, 18	0, 47	3, 94	0, 48	3, 39	0, 55	3, 24	0, 56	2, 70	0, 65	2, 71	0, 69
200	6, 22	0, 30	6, 12	0, 26	4, 13	0, 40	3, 86	0, 38	3, 35	0, 45	3, 19	0, 46	2, 65	0, 54	2, 65	0, 57
250	6, 19	0, 22	6, 10	0, 22	4, 10	0, 34	3, 81	0, 35	3, 32	0, 38	3, 15	0, 38	2, 62	0, 44	2, 61	0, 47
300	6, 21	0, 21	6, 09	0, 20	4, 10	0, 30	3, 81	0, 30	3, 32	0, 34	3, 13	0, 34	2, 60	0, 40	2, 60	0, 43
500	6, 16	0, 15	6, 07	0, 14	4, 06	0, 19	3, 78	0, 19	3, 27	0, 20	3, 11	0, 22	2, 56	0, 23	2, 55	0, 27
700	6, 14	0, 12	6, 05	0, 13	4, 05	0, 14	3, 76	0, 13	3, 25	0, 15	3, 09	0, 19	2, 55	0, 17	2, 53	0, 18
1 000	6, 13	0, 11	6, 05	0, 11	4, 05	0, 11	3, 76	0, 11	3, 26	0, 11	3, 07	0, 25	2, 54	0, 13	2, 53	0, 13

TABLEAU 3.1

REFROIDISSEMENT D'UN ECHANTILLON (P = 0, 35 ; ρ = 0, 25) DES LA FIN DE LA VARIATION DE ε'_d

ν KHz \ θ °C	- 39, 5		- 43, 5		- 47		- 50		- 52, 5		- 55, 5		- 59	
0, 2	9, 72	0, 25	9, 70	0, 34	9, 62	0, 50	9, 53	0, 69	9, 34	0, 98	9, 20	1, 17	8, 83	1, 55
0, 3	9, 68	0, 37	9, 66	0, 51	9, 53	0, 73	9, 40	0, 97	9, 11	1, 32	8, 86	1, 55	8, 34	1, 94
0, 6	9, 56	0, 72	9, 47	0, 96	9, 22	1, 29	8, 92	1, 61	8, 44	2, 04	7, 98	2, 24	7, 16	2, 54
0, 8	9, 47	0, 91	9, 31	1, 19	8, 97	1, 57	8, 59	1, 91	7, 92	2, 30	7, 45	2, 47	6, 51	2, 62
1	9, 37	1, 11	9, 16	1, 42	8, 73	1, 81	8, 26	2, 11	7, 50	2, 49	7, 00	2, 60	6, 06	2, 70
2	8, 78	1, 79	8, 33	2, 11	7, 60	2, 44	6, 92	2, 60	5, 94	2, 68			4, 58	2, 40
2, 5	8, 45	2, 04	7, 89	2, 36	7, 15	2, 60			5, 45	2, 64	4, 95	2, 53	4, 17	2, 16
3	8, 14	2, 22	7, 58	2, 48	6, 72	2, 66	6, 02	2, 71	5, 02	2, 51	4, 56	2, 39	3, 87	1, 97
5	7, 20	2, 65	6, 50	2, 74	5, 60	2, 75	4, 93	2, 57	4, 14	2, 15	3, 78	1, 98	3, 31	1, 55
6	6, 79	2, 78	5, 89	2, 82	5, 19	2, 66	4, 54	2, 39	3, 83	2, 05	3, 54	1, 79	3, 15	1, 36
8	6, 06	2, 81	5, 41	2, 74	4, 59	2, 50	4, 06	2, 20	3, 46	1, 74	3, 23	1, 49	2, 96	1, 09
10	5, 58	2, 80	4, 91	2, 59	4, 19	2, 31	3, 73	1, 94	3, 25	1, 51	3, 07	1, 27	2, 86	0, 93
13	5, 01	2, 71	4, 42	2, 42	3, 79	2, 06	3, 44	1, 72	3, 05	1, 26	2, 93	1, 09	2, 78	0, 77
16	4, 59	2, 59	4, 06	2, 25	3, 52	1, 83	3, 23	1, 48	2, 92	1, 08	2, 83	0, 91	2, 74	0, 66
20	4, 17	2, 38	3, 70	2, 01	3, 28	1, 61	3, 06	1, 27	2, 82	0, 91	2, 76	0, 80	2, 69	0, 53
50	3, 06	1, 29	2, 90	1, 05	2, 77	0, 74	2, 72	0, 59	2, 65	0, 38	2, 62	0, 31	2, 60	0, 21
100	2, 75	0, 75	2, 71	0, 57	2, 64	0, 40	2, 64	0, 31	2, 61	0, 25	2, 59	0, 15	2, 57	0, 04
200	2, 65	0, 39	2, 63	0, 30	2, 59	0, 21	2, 59	0, 16	2, 58	0, 13				
500	2, 63	0, 09	2, 61	0, 12	2, 59	0, 08	2, 60	0, 06	2, 59	0, 04				
1 000	2, 61	0, 06	2, 60	0, 06	2, 59	0, 04	2, 58	0, 01	2, 59	0, 02	2, 59	0, 02	2, 57	0, 01

TABLEAU 3,2

NOUVEAU REFROIDISSEMENT DE L'ECHANTILLON (P = 0, 35 ; ρ = 0, 25) APRES UN SEJOUR DE 24h A -3°C

ν KHz \ θ °C	- 35		- 41		- 44, 5		- 47		- 53		- 57	
0, 2	8, 17	0, 05	8, 12	0, 06	8, 09	0, 08	8, 04	0, 12	7, 97	0, 18	7, 93	0, 25
0, 6	8, 14	0, 17	8, 08	0, 22	8, 02	0, 32	7, 96	0, 38	7, 86	0, 47	7, 76	0, 67
0, 8	8, 12	0, 22	8, 06	0, 29	7, 99	0, 39	7, 92	0, 50	7, 79	0, 64	7, 66	0, 84
1	8, 12	0, 23	8, 04	0, 36	7, 95	0, 47	7, 89	0, 60	7, 73	0, 76	7, 56	0, 99
1, 3	8, 09	0, 36	8, 00	0, 46	7, 93	0, 59	7, 80	0, 75	7, 60	0, 94	7, 40	1, 19
1, 6	8, 07	0, 43	7, 98	0, 55	7, 86	0, 70	7, 72	0, 88	7, 50	1, 09	7, 25	1, 35
2	8, 04	0, 53	7, 92	0, 68	7, 77	0, 85	7, 61	1, 05	7, 34	1, 27	7, 03	1, 53
3	7, 95	0, 74	7, 77	0, 93	7, 55	1, 13	7, 33	1, 36	6, 95	1, 57	6, 41	1, 78
5	7, 72	1, 14	7, 45	1, 34	7, 13	1, 55	6, 78	1, 78	6, 31	1, 93	5, 70	2, 05
6	7, 60	1, 27	7, 27	1, 50	6, 94	1, 71	6, 51	1, 91	5, 99	2, 02	5, 40	2, 11
8	7, 34	1, 53	6, 96	1, 75	6, 54	1, 92	6, 03	2, 08	5, 47	2, 12	4, 86	2, 10
10	7, 09	1, 66	6, 64	1, 92	6, 19	2, 09	5, 63	2, 15	5, 07	2, 15	4, 47	2, 01
13	6, 75	1, 96	6, 24	2, 13	5, 76	2, 22	5, 16	2, 23	4, 62	2, 12	4, 06	1, 97
16	6, 41	2, 11	5, 85	2, 23	5, 35	2, 25	4, 76	2, 20	4, 27	2, 04	3, 73	1, 80
20	6, 02	2, 27	5, 43	2, 31	5, 14	2, 29	4, 38	2, 17	3, 96	1, 94	3, 47	1, 69
50	4, 20	2, 09	3, 73	1, 85	3, 42	1, 61	3, 13	1, 35	2, 93	1, 20	2, 74	0, 86
100	3, 22	1, 52	3, 00	1, 31	2, 54	1, 03	2, 71	0, 80	2, 63	0, 65	2, 57	0, 47
200	2, 74	0, 92	2, 65	0, 68	2, 61	0, 58	2, 76	0, 42	2, 53	0, 34	2, 52	0, 24
500	2, 58	0, 38	2, 59	0, 29	2, 53	0, 23	2, 54	0, 17	2, 53	0, 14	2, 51	0, 09
1 000	2, 54	0, 19	2, 53	0, 14	2, 49	0, 12			2, 53	0, 07	2, 51	0, 05

Vu et transmis
PAU, le Janvier 1973

Le Directeur de
l'Institut de Recherche Scientifique

J. DESCHAMPS

Vu et permis d'imprimer
PAU, le Janvier 1973

Le Président de l'Université

M. DESCOTES